

F1130/1

**BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI**

SERIA CHIMIE—METALURGIE

**TOMUL XLIV NUMĂRUL 1 ANUL 1982
IANUARIE—MARTIE**

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Academician Radu Voinea

MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* (redactor responsabil adjunct); Conf. dr. ing. *Cornel Berbente*; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. *Gheorghe Cartianu*, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific); Prof. dr. docent ing. *Virgil Constantinescu*; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu*; Prof. dr. ing. *Gleb Drăgan*; Prof. dr. ing. *Octavian Floarea*; Prof. dr. ing. *Julieta Florea*; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru*; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald*; Prof. dr. *Ion Grădișteanu*; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan*; Prof. ing. *Jean Moncea*; Academician *Ecaterina Ciorănescu Nenițescu*; Prof. dr. docent ing. *Florea Oprea*; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean*; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu*; Prof. dr. ing. *Ion Popescu*; Conf. dr. ing. *Mircea Radeș*; Prof. dr. ing. *Marin Rădoi*; Conf. dr. ing. *Sorin Roșca*; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu*; Prof. dr. *Octavian Stăndășilă*; Prof. dr. ing. *Voicu Tache*; Prof. dr. docent ing. *Ion Teoreanu*; Prof. dr. docent ing. *Andrei Tugulea*; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu*; Prof. dr. docent *Rodica Vlăcu*.

Editor : Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356
TELEX: 10.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA



MATEMATICĂ

C. Bucur	
Extinderea unei metode de ajustare a valorilor unei funcții vectoriale . . .	3
L. K. Desimirova	
Asupra unor probleme legate de ireductibilitatea polinoamelor întregi (limba rusă)	11
D. Marcu	
Circuite elementare și cicluri ale unui digraf (l. engleză)	21

FIZICĂ

Rodica Bena, Iuliana Cuculescu, Elena Popa	
Filtrul de culoare cu contrast pronunțat în domeniul albastru al spectrului . .	27

CHIMIE

I. Teoreanu, Cecilia Hrițcu	
Compoziții și particularități tehnologice ale fabricării cimentului portland pentru sonde de mare adâncime. Influența temperaturilor și presiunilor ridicate asupra comportării la întărire a cimentului portland. II. Investigații de laborator	33
Rodica Cătuneanu, Ligia Stoica, Cornelia Bejan, Ileana Niculescu, Florina Grigorescu, Silvia Cobuzneanu	
Produse pentru degresarea-decaparea pieselor de aluminiu placat sau sintetizat	47
C. Bendic, Liliana Ciurea, V. Em. Sahini	
Structura electronică a unor nitrodifenileteri (l. engleză)	53
Maria Negoiu, Ioana Saramet	
Combinatii complexe cu liganzi derivați ai 3-mercapto-1,-2,-4-triazolului . .	59
Margareta Tomescu, Florica Crețu	
Determinarea constantelor de copolimerizare pentru sistemul acrilamida-anhidridă-maleică	67
V. Șerban, Ileana Șerban	
Combinatii complexe ale paladiului (II) cu arsine terțiare	73
O. Iordache, Mihaela Mihai	
Un model stochastic al amestecării solidelor în straturile fluidizate (l. engleză)	79
V. Popa, I. Sălăgeanu	
Determinarea dimensiunilor cristalitelor în catalizatorii Pt/Al ₂ O ₃ și Ag/SiC prin metoda difracției razelor X	85

METALURGIE

N. Geru, D. Chircă, Georgeta Coșmeleată	
Determinarea unor caracteristici structurale ale oțelului durificabil prin precipitare 17.4.PH	91
V. Brabie	
Studii privind comportarea oxigenului antrenat la turnare și efectul său asupra formării incluziunilor în oțel	99
C. Dumitrescu, St. Valerie, G.h. Ioniță, M. Covrigeanu	
Cercetări experimentale privind aplicarea tratamentelor termice combinate la executarea sculelor din oțel rapid Rp 3	107

Summary

MATHEMATICS

C. Bucur

- Extension of an Adjustment Method of the Values of a Vectorial Function** 3

L. K. Desimirova

- On some Problems Concerning the Irreducibility of the Integer Polynomials** 11

D. Marcu

- On the Even Elementary Circuits and Cycles of a Digraph** 21

PHYSICS

Rodica Bena, Iuliana Cuculescu, Elena Popa

- Colour Filter with High Contrast in Blue Range of Spectra** 27

CHEMISTRY

I. Teoreanu, Cecilia Hrițcu

- Compositions and Technological Characteristics of the Portland Cement Manufacturing for Deep-Well Drilling Plant** 33

Rodica Cătuneanu, Ligia Stoica, Cornelia Bejan
Ileana Niculescu, Florina Grigorescu, Silvia
Cobuzneanu

- Products for Degreasing-Sealing of Aluminium Spare Parts** 47

C. Bendic, Liliana Ciurea, V. Em. Sahini

- Electronic Structure of Some Nitrodiphenylethers** 53

Maria Negoiu, Ioana Saramet

- Complexes with 3-mercaptop 1, 2,4-triazole Derivates** 59

Margareta Tomescu, Florica Grețu

- Determination of Copolymerization Constants for Acrylamide-Maleic Anhydride System** 67

V. Șerban, Ileana Șerban

- Complexes Compounds of Palladium (II) with Tribenzylarsine** 73

O. Iordache, Mihaela Mihai

- A Stochastic Model of Solids Mixing in Fluidized Beds.** 79

V. Popa, I. Sălăgeanu

- The Determination of Small Particle Size in the Pt/Al₂O₃ and Ag/SiC Catalysts by the X-Ray Diffraction Method** 85

METALLURGY

N. Geru, D. Chircă, Georgeta Coșmeleață

- The Determinations Characteristics of the Structures of Hardenable Steel about Rushing 17.4.PH** 91

V. Brabie

- Study on the Behaviour of Oxygen Entropped During Teeming and Its Effects on the Formation Mechanism of Inclusions in Steel** 99

C. Dumitrescu, St. Valerie, Gh. Ioniță, M. Covrigeanu

- Experimental Researches on Thermic Treatments Applications in Speed Steel (Rp 3) Tools Execution** 107

MATEMATICĂ

**EXTINDEREA UNEI METODE DE AJUSTARE A VALORILOR
UNEI FUNCȚII VECTORIALE**

CONSTANTIN D. BUCUR*

Presupunem cunoscute valorile unei funcții vectoriale $f: V_n \subset E_n \rightarrow E_q$, E_n și E_q spații euclidiene, în punctele $M_i \in V_n$, $i=1, 2, \dots, N$, precum și diferențiala Fréchet în aceste puncte.

Se cunosc deci (fQ_k) , $k=1, 2, \dots, 2N$, și anume

$$f(Q_k) = \begin{cases} f(M_i) & \text{dacă } k = 2i - 1 \text{ și} \\ f(M_i) + df(M_i) & \text{dacă } k = 2i, i = 1, 2, \dots, N. \end{cases}$$

Se caută funcția vectorială de ajustare de forma

$$(1) \quad f(Q) = \sum_{r=1}^p A_r \varphi_r(Q), \quad p \leq 2N$$

unde, $A_r: V_n \rightarrow E_q$, $\varphi_r: V_n \rightarrow \mathbb{R}$, iar funcțiile φ_r , $r=1, 2, \dots, p$ sînt liniar independente pe V_n . Fiecărei succesiuni ordonate de indici $l_1 < l_2 < \dots < l_p$, $p \leq 2N$ îi corespund punctele $Q_{l_1}, Q_{l_2}, \dots, Q_{l_p}$ și o funcție vectorială unică $f_{l_1 l_2 \dots l_p}$. Se

atașează acestei funcții, probabilitatea $P_{l_1 l_2 \dots l_p}$ cu condiția $\sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} = 1$ și într-un punct oarecare Q_i , $i=1, 2, \dots, 2N$ se definește o valoare medie prin

$$\tilde{f}_i = \tilde{f}(Q_i) = \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} f_{l_1 l_2 \dots l_p}(Q_i)$$

Se demonstrează că există o funcție $\tilde{f}$ unică din familia (1) care devine $\tilde{f}_k$ în punctele Q_k , $k=1, 2, \dots, 2N$.

Coefficienții din (1) pentru componenta $\tilde{f}_{kj}$, a funcției $\tilde{f}$ sînt dați de

$$A_t = \sum_{l_1 < l_2 < \dots < l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} A_{tj, l_1 l_2 \dots l_p}$$

unde

$$A_{tj, l_1 l_2 \dots l_p} = \frac{1}{\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}} \sum_{s=1}^p (-1)^{s+t} f_j(Q_{l_s}) \Delta_{st}$$

$t=1, 2, \dots, p$, $j=1, 2, \dots, q$ sînt precizați în formula (14).

Se vor da în lucrările care vor urma, mai multe aplicații.

Manuscris primit la data de 9 decembrie 1981

* Lector, Catedra Matematici I

Fie punctele $M_i(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{in})$ $i = 1, 2, \dots, N$ din spațiul vectorial $V_n \subset E_n$, unde E_n este spațiul euclidian cu n dimensiuni și funcția vectorială $f: V_n \rightarrow V_q$, $V_q \subset E_q$ deci

$$f(M) = [f_1(M), f_2(M), \dots, f_q(M)].$$

Se cunosc

$$f(M_i) = [f_1(M_i), f_2(M_i), \dots, f_q(M_i)] \quad i = 1 \dots N$$

prin măsurători ale coordonatelor $f_j(M_i) = y_{ji}$ în fiecare punct M_i . Se admite că funcția f este diferențiabilă Fréchet pe V_n , adică

$$f(M+h) - f(M) = L_M h + \alpha(M, h)$$

cu $M+h \in V_n$, $L_M: V_n \rightarrow V_q$ este o aplicație liniară și mărginită, iar α satisface condiția $\lim_{\|h\|_{V_n} \rightarrow 0} \frac{\|\alpha(M, h)\|_{V_q}}{\|h\|_{V_n}} = 0$ deci $\exists$ derivata Fréchet

$$y'(M) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_j(M)}{\partial x_k} \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} j = 1, 2, \dots, q \\ k = 1, 2, \dots, n \end{matrix}$$

și diferențiala

$$L_M h = df(M) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_j(M)}{\partial x_k} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ \vdots \\ h_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} df_1(M) \\ \vdots \\ df_q(M) \end{bmatrix}$$

Presupunem cunoscută diferențiala în fiecare punct M_i , $i = 1 \dots N$, prin valorile $\frac{\partial f_j(M_i)}{\partial x_k}$, $i=1 \dots N$, $j=1 \dots q$, $k=1 \dots n$ și $h = (h_1, \dots, h_n)$.

Se cere să se determine o funcție vectorială de ajustare care să determine valorile medii atât în punctele M_i considerate cât și în orice punct $M \in V_n$.

În acest scop, vom considera pe lângă punctele M_i și punctele $M_i + h$, $i = 1, 2, \dots, N$ în care

$$f(M_i + h) = [f_1(M_i + h), \dots, f_q(M_i + h)]$$

este dată de

$$f(M_i + h) \approx f(M_i) + df(M_i)$$

Se cunosc deci prin măsurători $f(Q_i)$, $i = 1, 2, \dots, 2N$ astfel că

$$f(Q_{2i-1}) = f(M_i)$$

$$f(Q_{2i}) = f(M_i) = df(M_i), \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Sau, pe componente

$$f_j(Q_{2i-1}) = f_j(M_i)$$

$$f_j(Q_{2i}) = f_j(M_i) + \sum_{k=1}^n \frac{\partial f_j(M_i)}{\partial x_k} h_k$$

Notăm $\{l_1, l_2, \dots, l_p\} \subset \{1, 2, \dots, 2N\}$ o mulțime ordonată de indici și sistemul de puncte corespunzătoare $\{Q_{l_1}, Q_{l_2}, \dots, Q_{l_p}\}$. Căutăm funcția vectorială de ajustare, de forma

$$(1) \quad f(Q) = \sum_{r=1}^p A_r \varphi_r(Q)$$

unde $A_r \in V_q$, $\varphi_j: V_n \rightarrow \mathbb{R}$, iar funcțiile φ_r , $r = 1, 2, \dots, p$ sînt liniar independente pe V_n , adică

$$(2) \quad \sum_{r=1}^p C_{mr} \varphi_j(Q_{l_m}) = 0 \quad m = 1, 2, \dots, p$$

dacă și numai dacă $C_{mr} = 0$.

Condiția de independență se mai scrie

$$(3) \quad \Delta_{l_1 l_2 \dots l_p} = \begin{vmatrix} \varphi_1(Q_{l_1}) & \varphi_2(Q_{l_1}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_1}) \\ \varphi_1(Q_{l_2}) & \varphi_2(Q_{l_2}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_2}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(Q_{l_p}) & \varphi_2(Q_{l_p}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_p}) \end{vmatrix} \neq 0$$

pentru orice succesiune ordonată de indici $\{l_1, l_2, \dots, l_p\}$. Fiecărei submulțimi de puncte $\{Q_{l_1}, Q_{l_2}, \dots, Q_{l_p}\}$ îi corespunde din (1) o funcție vectorială unic determinată pe care o notăm

$$f_{l_1 l_2 \dots l_p}(Q)$$

Numărul acestor funcții este $\binom{2N}{p}$.

Într-un punct Q_i , $i = 1, 2, \dots, 2N$ se obține

$$(4) \quad f_{l_1 l_2 \dots l_p}(Q_i)$$

Succesiunii de indici $\{l_1, l_2, \dots, l_p\}$ și deci funcție (4) îi atașăm o probabilitate $P_{l_1 l_2 \dots l_p}$ cu condiția $\sum_{l_1 < l_2 < \dots < l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} = 1$ și astfel definim valoarea medie a unei funcții vectoriale în punctul Q_i prin

$$(5) \quad \bar{f}_i = \bar{f}(Q_i) = \sum_{l_1 < l_2 < \dots < l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} f_{l_1 l_2 \dots l_p}(Q_i)$$

Cu aceasta, enunțăm următoarea

Teoremă. Dacă valoarea medie a funcției vectoriale este dată de expresia (5), există o funcție vectorială unică din familia (1) care devine $\bar{f}_\tau$ în punctul Q_τ , $\tau = 1, 2, \dots, 2N$.

Demonstrație. Egalitatea (1) scrisă pe componente este

$$(6) \quad f_j(Q) = \sum_{r=1}^p A_{rj} \varphi_r(Q), \quad j = 1, 2, \dots, q$$

Prin punctele $(Q_{l_1}, f_j(Q_{l_1})), \dots, (Q_{l_p}, f_j(Q_{l_p}))$ trece o hipersuprafață unică din familia (6), ecuația fiind

$$(7) \quad f_{j, l_1 l_2 \dots l_p}(Q) = \sum_{r=1}^p A_{rj, l_1 l_2 \dots l_p} \varphi_r(Q)$$

unde $A_{rj, l_1 l_2 \dots l_p}$ sînt numere reale determinate. În fiecare punct Q_i se obține din (7)

$$(8) \quad f_{j, l_1 l_2 \dots l_p}(Q_i) = \sum_{r=1}^p A_{rj, l_1 l_2 \dots l_p} \varphi_r(Q_i)$$

Folosind probabilitățile indicate în relația (5), rezultă o valoare medie în punctul Q_i

$$(9) \quad \begin{aligned} \bar{f}_{ij} &= \bar{f}_j(Q_i) = \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} f_{j, l_1 l_2 \dots l_p}(Q_i) = \\ &= \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} \sum_{r=1}^p P_{l_1 l_2 \dots l_p} A_{rj, l_1 l_2 \dots l_p} \varphi_r(Q_i) \end{aligned}$$

pentru fiecare i și j , $i = 1, 2, \dots, 2N$, $j = 1, 2, \dots, q$.

Problema revine a arăta că există o hipersuprafață unică din familia (6) care trece prin punctele $(Q_i, \bar{f}_j(Q_i))$.

În adevăr (9) se mai scrie

$$(10) \quad \begin{aligned} \bar{f}_{ij} &= \bar{f}_j(Q_i) = \sum_{r=1}^p \bar{A}_{rj} \varphi_r(Q_i) \\ \bar{A}_{rj} &= \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} A_{rj, l_1 l_2 \dots l_p} \end{aligned}$$

iar coeficienții $\bar{A}_{rj}$, nu depind de punctul Q_i .

Determinarea coeficienților $\bar{A}_{rj}$. Ecuația hipersuprafeței (7) care trece prin punctele $Q_{l_1}, Q_{l_2}, \dots, Q_{l_p}$, $\{l_1, l_2, \dots, l_p\} \subset \{1, 2, \dots, 2N\}$, se scrie,

$$\begin{vmatrix} f_j(Q) & \varphi_1(Q) & \varphi_2(Q) & \dots & \varphi_p(Q) \\ f_j(Q_{l_1}) & \varphi_1(Q_{l_1}) & \varphi_2(Q_{l_1}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_1}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_j(Q_{l_p}) & \varphi_1(Q_{l_p}) & \varphi_2(Q_{l_p}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_p}) \end{vmatrix} = 0$$

sau

$$f_{j, l_1 l_2 \dots l_p}(Q) = \frac{1}{\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}} \left[f_j(Q_{l_1}) \begin{vmatrix} \varphi_1(Q) & \varphi_2(Q) & \dots & \varphi_p(Q) \\ \varphi_1(Q_{l_2}) & \varphi_2(Q_{l_2}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_2}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(Q_{l_p}) & \varphi_2(Q_{l_p}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_p}) \end{vmatrix} + \right. \\ \left. + f_j(Q_{l_2}) \begin{vmatrix} \varphi_1(Q_{l_1}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_1}) \\ \varphi_1(Q) & \dots & \varphi_p(Q) \\ \varphi_1(Q_{l_3}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_3}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(Q_{l_p}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_p}) \end{vmatrix} + f_j(Q_{l_3}) \begin{vmatrix} \varphi_1(Q_{l_1}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_1}) \\ \varphi_1(Q_{l_2}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_2}) \\ \varphi_1(Q) & \dots & \varphi_p(Q) \\ \varphi_1(Q_{l_3}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_3}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(Q_{l_p}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_p}) \end{vmatrix} + \dots \right. \\ \left. \dots + f_j(Q_{l_p}) \begin{vmatrix} \varphi_1(Q_{l_1}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_1}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(Q_{l_{p-1}}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_{p-1}}) \\ \varphi_1(Q) & \dots & \varphi_p(Q) \end{vmatrix} \right]$$

unde

$$\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p} = \begin{vmatrix} \varphi_1(Q_{l_1}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_1}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(Q_{l_p}) & \dots & \varphi_p(Q_{l_p}) \end{vmatrix}$$

Se mai poate scrie

$$(11) \quad f_{j, l_1 l_2 \dots l_p}(Q) = \frac{1}{\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}} \sum_{s=1}^p f_j(Q_{l_s}) \Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}^s$$

unde $\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}^s$ se obține din determinantul $\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}$ în care se înlocuiește linia s cu $\varphi_1(Q), \varphi_2(Q), \dots, \varphi_p(Q)$. Dar,

$$(12) \quad \Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}^s = \sum_{t=1}^p \varphi_t(Q) \Delta_{st}$$

Înlocuind (12) în (11), se obține

$$(13) \quad f_{j, l_1 l_2 \dots l_p}(Q) = \frac{1}{\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}} \sum_{s=1}^p f_j(Q_{l_s}) \sum_{t=1}^p (-1)^{s+t} \varphi_t(Q) \Delta_{st}$$

$j = 1, 2, \dots, q$, care este ecuația hipersuprafețelor căutate

Pentru a determina coeficienții $A_{1j}, A_{2j}, \dots, A_{pj}$ din (6), scriem ecuația (13) astfel:

$$f_{j, l_1 l_2 \dots l_p}(Q) = \frac{1}{\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}} \sum_{t=1}^p \varphi_t(Q) \sum_{s=1}^p (-1)^{s+t} f_j(Q_{ts}) \Delta_{st},$$

$j = 1, 2, \dots, q$, care comparată cu (7), ne dă

$$(14) \quad A_{tj, l_1 l_2 \dots l_p} = \frac{1}{\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}} \sum_{s=1}^p (-1)^{s+t} f_j(Q_{ts}) \Delta_{st},$$

unde $t = 1, 2, \dots, p$, $j = 1, 2, \dots, q$ iar $\sum_{s=1}^p (-1)^{s+t} f_j(Q_{ts}) \Delta_{st}$ este dezvoltarea determinantului $\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}$ după coloana „ t ” în care se înlocuiesc elementele acestei coloane cu $f_j(Q_{t1}), f_j(Q_{t2}), \dots, f_j(Q_{tp})$. Intersectind hipersuprafața (7) în care coeficienții sînt dați de (14) cu dreapta $Q = Q_k(x_m = x_{km}, m = 1, 2, \dots, n, k = 1, 2, \dots, 2N)$ se obține din (8) și (9) valoarea medie în punctul Q_k :

$$(15) \quad \begin{aligned} \bar{f}_{kj} &= \bar{f}_j(Q_k) = \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} f_{j, l_1 l_2 \dots l_p}(Q_k) = \\ &= \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} \frac{P_{l_1 l_2 \dots l_p}}{\Delta_{l_1 l_2 \dots l_p}} \sum_{t=1}^p \sum_{s=1}^p (-1)^{s+t} \varphi_t(Q_k) f_j(Q_{ts}) \Delta_{st} \end{aligned}$$

$k = 1, 2, \dots, 2N$, $j = 1, 2, \dots, q$.

Din relația (10) rezultă că ecuația hipersuprafeței care trece prin toate punctele $(Q_i, \bar{f}_j(Q_i))$ este

$$(16) \quad \bar{f}_j(Q) = \sum_{r=1}^p \bar{A}_{tj} \varphi_r(Q)$$

unde

$$\bar{A}_{tj} = \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} A_{tj, l_1 l_2 \dots l_p}$$

iar $A_{tj, l_1 l_2 \dots l_p}$ sînt dați de (14).

Dacă în ipoteză se cunosc valorile funcției vectoriale, în punctele $M_1, \dots, M_N$ și $n = q$, se obțin formule stabilite de acad. O. Onicescu (1, 2, 3).

Vor fi elaborate și publicate în continuare mai multe aplicații care vor ilustra metoda, folosind diferite sisteme de funcții independente $\varphi_k(x)$ (funcții trigonometrice, polinoame Legendre etc.) stabilind criterii de precizare a probabilităților $P_{l_1 l_2 \dots l_p}$ și încercînd comparația între această metodă statistică și metoda operațională a lui Gauss.

BIBLIOGRAFIE

1. Onicescu O., „Sur l'ajustage d'un ensemble de valeurs”, C.R. Ac. Sc. Paris, t. 183—1926, C.R. Ac. Sc. Paris t. 184—1927.
2. Onicescu O., „Sur la représentation d'une fonction, C.R. Ac. Sc. Paris, t. 184—1927.

3. Onicescu O., „Une méthode d'ajustage et ses applications, Bull. Math. Sloc. Sci. Math. Phys. de la R.P.R. Tom. 2 (50) n. 3, 1958.
4. Mihoc Gh., Tratat de matematici actuariale — problema ajustării, 1943,
5. Sudan G., Bucur, D.C. Asupra aproximării formelor liniare ternare, Bul. I.P.B. tom. XXV— Fasc. 4—1963.

Une extension d'une méthode d'ajustage des valeurs d'une fonction vectorielle

Nous supposons connaître les valeurs d'une fonction vectorielle

$$f: V_n \subset E_n \rightarrow E_q$$

(E_n et E_q étant des espaces euclidiens des dimensions n et q) dans les points $M_i \in V_n$ ($i = 1, 2, \dots, N$) et aussi la respective différentielle Fréchet dans ces mêmes points.

On connaît donc $f(Q_k)$, $k = 1, 2, \dots, 2N$, c'est à dire

$$f(Q_k) = \begin{cases} f(M_i) & \text{si } k = 2i-1 \\ f(M_i) + df(M_i) & \text{si } k = 2i, i = 1, 2, \dots, N. \end{cases}$$

On cherche la fonction vectorielle d'ajustage ayant une expression de la forme

$$f(Q) = \sum_{r=1}^p A_r \varphi_r(Q) \quad p < 2N$$

où $A_r: V_n \rightarrow E_q$, $\varphi_r: V_n \rightarrow \mathbb{R}$ les fonctions de base φ_r étant linéairement indépendantes sur V_n . A chacune des suites d'indices $l_1 < l_2 < \dots < l_p$ ($p < 2N$) correspondent les points $Q_{l_1} \dots Q_{l_p}$ et une fonction vectorielle unique $f_{l_1 l_2 \dots l_p}$. Nous associons à cette fonction la probabilité $P_{l_1 l_2 \dots l_p}$ et pour chacun des points Q_i , nous définissons la valeur moyenne

$$\bar{f}_i = \bar{f}(Q_i) = \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} f_{l_1 l_2 \dots l_p}(Q_i)$$

à condition que $\sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} = 1$.

Une fonction unique $\bar{f}$ existe et elle prend dans chacun des points Q_k la valeur $\bar{f}_k$.

Les coefficients qui correspondent à f_j de la fonction f sont donnés par l'expression

$$A_{lj} = \sum_{l_1 l_2 \dots l_p} P_{l_1 l_2 \dots l_p} A_{lj, l_1 l_2 \dots l_p}$$

où $A_{lj, l_1 l_2 \dots l_p}$ sont donnés par la formule (14).

Dans les travaux qui vont suivre nous nous proposons de donner plusieurs applications des résultats précédents.

С. З.: 517.525

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ НЕПРИВОДИМОСТИ ЦЕЛОЧИСЛЕННЫХ МНОГОЧЛЕНОВ

Л. К. ДЕСИМИРОВА*

В работе доказаны следующие утверждения:

1) Теорема 1. Для любого многочлена $f(x) = b_0x^m + \dots + b_m$, $b_0 \neq 0$ и для $m+1$ чисел $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_{m+1}\}$ выполняются неравенство

$$\max_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| \geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m m! K_s (s = 1, 2, 3)$$

где $d = \min_{i=1,2,\dots,m} (x_{i+1} - x_i)$, K_s - соответственно найденные коррекционные множители (2).

2) Лемма 1. Для любого многочлена $f(x) = b_0x^m + \dots + b_m$, $b_0 \neq 0$, и для n чисел $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$, если $n > m$, выполняется неравенство

$$\max_{i=1,2,\dots,n} |f(x_i)| \geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m (2m+1-n)! (2m+3-n) \dots (n-3) \left(n-1 + \frac{R}{d}\right)$$

где $R \geq 0$ определено через (е), $d = \min_{i=1,2,\dots,n-1} (x_{i+1} - x_i)$.

3) Теорема 2. Целочисленный многочлен $p(x) = a_0x^n + \dots + a_n$, $a_0 \neq 0$ неприводим над полем рациональных чисел R если для n целых чисел $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$, $d = \min_{i=1,2,\dots,n-1} (x_{i+1} - x_i)$, $p(x_i) \neq 0$ и $|p(x_i)| <$

$$< d^n \frac{(n-1)!}{2^{n-1} \left(\left[\frac{n-1}{2}\right]!\right)} \left(1 + \frac{R}{(n-1)!d}\right) = G^* = d^n G_{BE} \left(1 + \frac{R}{(n-1)!d}\right). \text{ В час.}$$

тном случае $x_{i+1} = x_i + 1$, $i = 1, 2, \dots, n-1$ получаем $G^* = G_{BE}$. Следовательно Теорема 2 усиливает теорему Брауера и Ерлиха из [2].

4) Сделаны критические замечания о работе Д. Пиргова [3]. Показано, что результаты [3] тривиально следуют из работы Татузова [4]. Показано также, что теорема из [3] не является обобщением теоремы Д. Пойа [1], а только коррекцией этой теоремы, сделанной при дополнительном условии.

1./ В работе [1] Д. Пойа доказал следующую теорему:

Целочисленный многочлен $p(x)$ степени n неприводим над полем рациональных чисел R , если для целых чисел $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$, $p(x_i) \neq 0$ и $|p(x_i)| < G = G_p^* = \left(\frac{d}{2}\right)^n - \left[\frac{n}{2}\right] \left(m - \left[\frac{n}{2}\right]\right)!$, $d = \min_{(j=1,2,\dots,n-1)} (x_{j+1} - x_j)$

Прийято в редакцию 20 апреля 1981

* Высший химико-технологический институт, София.

Эта теорема неоднократно улучшалась. Самое большое значение G , для которого теорема Д. Пойа остается в силе, найдено Врауер и Ерлих [2], т. е. многочлен $p(x)$ неприводим над R , если $p(x_i) \neq 0$ и

$$|p(x_i)| < G = G_{BE} = \frac{1}{2^{n-1}} \cdot \frac{(n-1)!}{\left(\left[\frac{n-2}{2}\right]\right)!}.$$

Для чисел $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$ вводим следующие характеристики

а) $d = \min(x_{j+1} - x_j)$, $j = 1, 2, \dots, n-1$

б) $x_{j+1} - x_j = d + t_j$, $t_j \geq 0$

в) τ — число разниц $x_{j+1} - x_j$, для которых

$$x_{p+1} - x_p = d, \quad \{p\} = \{p_1, p_2, \dots, p_\tau\}, \quad \{p\} \subset \{i\}$$

г) $q = n - \tau - 1$ — число разниц, $x_{j+1} - x_j$, для которых

$$x_{q+1} - x_q = d + t_q, \quad t_q > 0, \quad \{q\} = \{q_1, q_2, \dots, q_{n-\tau-1}\}, \quad \{q\} \subset \{i\}$$

д) $t = \min t_q$

е) $x_n - x_1 = (n-1)d + T$, $T = \sum_{q=1}^{n-\tau-1} t_q = (n - \tau - 1)t + R$.

В настоящей работе мы докажем:

Теорема 1. Для многочлена $f(x) = b_0 x^m + \dots + b_m$, $b_0 \neq 0$, выполняются неравенства

$$(1) \quad \max_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| \geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m m! K_s (s=1, 2, 3)$$

где $K_s (s=1, 2, 3)$ являются коррекционными множителями следующего вида

$$(2) \quad \begin{aligned} K_1 &= \left(1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{m - \tau}{m} + \frac{R}{md}\right) \prod_{i=1}^{m-\tau-1} \left(1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{i}{\tau+1}\right) \\ K_2 &= \left(1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{m - \tau}{m} + \frac{R}{md}\right) \left[1 + \frac{t}{d} \cdot \left(\frac{1}{\tau+1}\right)\right]^{m-\tau-1} \\ K_3 &= \left(1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{(m - \tau)(m - \tau + 1)}{2m} + \frac{R}{md}\right) \end{aligned}$$

где числа $\{x_i\}$ удовлетворяют условий (а), (б), (в), (г), (д), (е).

Теорема 2. Теорема Д. Пойа из [1] остается в силе для

$$G = G^* = d^{n - \left[\frac{n}{2}\right]} G_{BE} \left(1 + \frac{R}{(n-1)!d}\right)$$

Ввиду того, что $G_{BE} \leq G^*$, теорема 2 является усилением теоремы Брауера и Ерлиха [2].

Еще сделаем критические замечания в связи с работой Д. Пиргова [3] 2. Мы используем следующую теорему Татузава (теорема 2 из [4]):

Для любого многочлена $f(x) = b_0 x^m + \dots + b_m$, $b_0 \neq 0$ и для $m+1$ чисел $x_1 < x_2 < \dots < x_{m+1}$ выполняется неравенство

$$(3) \quad \max_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| \geq |b_0| \frac{1}{2m} D(1) D(2) \dots D(m)$$

где $D(k) = \min(x_{k+i} - x_i)$, $i = 1, 2, \dots, m-k+1$.

С помощью теоремы Татузава выведем формулы [2], которые детальным образом учитывают распределения чисел $\{x_i\}$, $i = 1, 2, \dots, m+1$.

Разницу $x_{i+k} - x_i$ представим в виде

$$x_{i+k} - x_i = (x_{i+1} - x_i) + (x_{i+2} - x_{i+1}) + \dots + (x_{i+k} - x_{i+k-1})$$

Ввиду (в) будем иметь:

$$\min(x_{k+i} - x_i) = kd, \text{ если } k \leq \tau$$

$$\min(x_{k+i} - x_i) \geq \tau d + (k - \tau)(d + t), \text{ если } k > \tau$$

Следовательно $D(k) = kd$, если $k \leq \tau$ и $D(k) \geq kd + (k - \tau)t$, если $k > \tau$.

Из (3), используя найденных значений $D(k)$ получаем

$$\begin{aligned} \max_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| &\geq |b_0| \frac{1}{2m} D(1) D(2) \dots D(m) \geq \\ &\geq |b_0| \frac{1}{2m} - (d)(2d) \dots (\tau d)[(\tau + 1)d + t][\tau + 2)d + t] \dots \\ &\dots [(m - 1)d + (m - \tau - 1)t](x_m - x_1) = \\ &= |b_0| \frac{1}{2m} d^{\tau} \tau! [md + T) \prod_{i=1}^{m-\tau-1} [(\tau + i)d + it] \end{aligned}$$

или ввиду (е) находим

$$(4) \quad \max_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| \geq \frac{|b_0|}{2m} d^{\tau} \tau! [md + (m - \tau)t + R] \prod_{i=1}^{m-\tau-1} [(\tau + i)d + it]$$

Из (4) непосредственно получаем

$$\begin{aligned} \text{Max}_{i=1,2,\dots,m+1} |f(k_i)| &\geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m m! \left(1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{m-\tau}{m} + \frac{R}{md}\right)^{m-\tau-1} \left(1 + \frac{it}{(\tau+i)d}\right) = \\ (5) \qquad &= |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m m! K_1 \end{aligned}$$

Ввиду неравенства $\frac{1}{\tau+i} \leq \frac{i}{\tau+i}$ ($i = 1, 2, \dots, m-\tau$), из (4) следует

$$\begin{aligned} \text{Max}_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| &\geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m m! \left(1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{m-\tau}{m} + \frac{R}{md}\right) \left(1 + \frac{t}{(\tau+1)d}\right)^{m-\tau-1} = \\ (6) \qquad &= |b_0| \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^m m! K_2 \end{aligned}$$

Если $m - \tau - 1 > 1$, равенство в (6) не допускается.

Из (4), используя очевидной связи: если $a \geq b > 0$, $x \geq 0$, $y \geq 0$ $\Rightarrow (a+x)(b+y) \geq b(a+x+y)$, получаем

$$\text{Max}_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| \geq |b_0| \frac{d^{\tau+1}}{2^m} (\tau+1)! [(\tau+2)d + t + 2t] [(\tau+3)d + 3t] \dots$$

$$\dots [(m-1)d + (m-\tau-1)d] [md + (m-\tau)t + R] \geq \dots$$

$$\dots \geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^{m-1} \frac{(m-1)!}{2} [md + t + 2t + \dots + (m-\tau)t + R] =$$

$$= |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m m! \left[1 + \frac{t}{d} \frac{(m-\tau)(m-\tau+1)}{2m} + \frac{R}{md}\right]$$

или

$$\begin{aligned} \text{Max}_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| &\geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m m! \left(1 + \frac{t}{d} \frac{(m-\tau)(m-\tau+1)}{2m} + \frac{R}{md}\right) = \\ (7) \qquad &= |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m m! K_3 \end{aligned}$$

Доказательство теоремы 1 закончено. Из вырежаний (2) видно, что $K_s \geq 1$. При том $K_s = 1$, $s = 1, 2, 3$, тогда и только тогда, когда числа $\{x_i\}$ эквидистантные. Числа K_s , $s = 1, 2, 3$, введенные с помощью

формул (1), (2) назовем коррекционными множителями, ввиду того, что они вводят коррекцию в формулу Д. Поля из [4]:

$$\max_{i=1,2,\dots,m+1} |f(x_i)| \geq \left(\frac{d}{2}\right)^m m!$$

Лемма 1. Для любого многочлена $f(x) = b_0 x^m + \dots + b_m$, $b_0 \neq 0$, и для n чисел $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$ если $x_{jn} - x_j \geq d$ и $n > m$ выполняется неравенство

$$\begin{aligned} \max_{i=1,2,\dots,n} |f(x_i)| &\geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^m (2m+1-n)! (2m+3-n) \dots \\ (8) \quad &\dots (n-3) \left[n-1 + \frac{R}{d}\right]. \end{aligned}$$

Доказательство. Пусть $k = n - m$. Чтобы применить формулу (4) нам нужны $m+1$ чисел, которых можно подобрать произвольным образом из чисел $\{x_i\}$, при том $k-1$ из этих чисел являются лишними. Образуем числа $\{\zeta_j\}$, $j = 1, 2, \dots, m+1$ следующим образом

$$\{\zeta_j\} = \{x_i\} \setminus \{x_{n-2e+1}\}_{j=1,2,\dots,m+1}$$

Видно, что числа $\{\zeta_j\}$ имеют следующие свойства:

$$\begin{aligned} \zeta_{q+1} - \zeta_q &\geq 2d \text{ для } \{q\} = \{q_1, q_2, \dots, q_{k-1}\} \text{ и} \\ \min(\zeta_{p+1} - \zeta_p) &\geq d \text{ для } \{p\} = \{p_1, p_2, \dots, p_\tau\} \end{aligned}$$

Имея ввиду, что $k-1 = n-m-1$ и $k-1 = m-\tau$, получаем $\tau = 2m-n+1$. (Если $2m+1 \leq n$, то числа $\{\zeta_j\}$ удовлетворяют только неравенство $\zeta_{j+1} - \zeta_j \geq 2d$). Из очевидного неравенства

$$\max_{i=1,2,\dots,n} |f(x_i)| \geq \max_{j=1,2,\dots,m+1} |f(\zeta_j)|$$

применяя неравенство (4) для числа $\{\zeta_j\}$, получаем (8). Таким образом доказательство леммы закончено.

Лемма 2. Если $f(x)$ целочисленный многочлен степени n , $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$ целые числа и $n - \left[\frac{n}{2}\right] \leq m < n$, выполняется неравенство

$$\begin{aligned} \max_{i=1,2,\dots,n} |f(x_i)| &\geq \left(\frac{d}{2}\right)^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} (n-1)! \left(1 + \frac{R}{(n-1)!!d}\right) = \\ (9) \quad &= d^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{(n-1)!}{2^{n-1} \left(\left[\frac{n-2}{2}\right]!\right)} \left(1 + \frac{R}{(n-1)!!d}\right) = \\ &= d^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} G_{EE} \left[1 + \frac{R}{(n-1)!!d}\right] = G_{EE}^* \left(1 + \frac{R}{(n-1)!!d}\right) = G^*. \end{aligned}$$

Доказательство. Пусть L_m обозначить выражение

$$(10) \quad L_m = \left(\frac{d}{2}\right)^m (2m+1-n)! (2m+3-n) \dots (n-3) \left[n-1 + \frac{R}{d}\right]$$

Покажем, что $\min L_m = L_{n-\left[\frac{n}{2}\right]}$. Из (10) для $m_1 = m+1$ получаем

$$L_{m+1} = \left(\frac{d}{2}\right)^{m+1} (2m+3-n)! (2m+5-n) \dots (n-3) \left[n-1 + \frac{R}{d}\right] =$$

$$= L_m \frac{d(2m+2-n)}{2}$$

так как $\frac{d}{2}(2m+2-n) \geq \frac{1}{2} \left[2 \left(n - \left[\frac{n}{2} \right] \right) + 2 - n \right] \geq 1$. Следовательно

$$L_m \geq L_{n-\left[\frac{n}{2}\right]} = \left(\frac{d}{2}\right)^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} \left[2 \left(n - \left[\frac{n}{2} \right] \right) + 1 - n \right]! \left[2 \left(n - \left[\frac{n}{2} \right] \right) + \right.$$

$$\left. + 3 - n \right] \dots (n-3) \left[n-1 + \frac{R}{d} \right] = \left(\frac{d}{2}\right)^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} (n-1)!! \left[1 + \frac{R}{(n-1)!!d} \right]$$

Тогда для $f(x)$ следует

$$\max_{i=1,2,\dots,n} |f(x_i)| \geq \max_{j=1,2,\dots,m+1} |f(\xi_j)| \geq |b_0| \left(\frac{d}{2}\right)^{n-\left[\frac{n}{2}\right]} (n-1)!! \left[1 + \frac{R}{(n-1)!!d} \right]$$

Пользуясь равенством $\frac{(n-1)!!}{2^{n-\left[\frac{n}{2}\right]}} = \frac{(n-1)!}{2^{n-1} \left(\left[\frac{n-2}{2} \right]! \right)}$ и целочислен-

ности $f(x)$, получаем (9). Этим доказательство леммы 2 закончено.

Теорема 2. Целочисленный многочлен $p(x)$ степени n неприводим над полем рациональных чисел R если для n целых чисел $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$, $\min_{j=1,2,\dots,n-1} (x_{j+1} - x_j) = d$, $p(x_i) \neq 0$ и $|p(x_i)| < G^*$

Доказательство. Предположим, что $p(x) = f(x) \cdot g(x)$ где $f(x)$ и $g(x)$ целочисленные многочлены, при том пусть степень m многочлена $f(x)$ удовлетворяет неравенство: $n - \left[\frac{n}{2} \right] \leq m < n$. Из сделанного пред-

положения следует: $\max |p(x_i)| \geq \max |f(x_i)|$, $i = 1, 2, \dots, n$, так как, $p(x_i) = f(x_i) \cdot g(x_i)$ и $|p(x_i)| = |f(x_i)| \cdot |g(x_i)|$. Вследствие (9) имеем $\max_{i=1,2,\dots,n} |f(x_i)| \geq G^*$, т.е. получаем неравенство $\max_{i=1,2,\dots,n} |p(x_i)| \geq G^*$. Однако

по условию $|p(x_i)| < G^*$ для всех x_i . Мы получили противоречие, теорема 2 доказана.

В частном случае $x_{i+1} = x_i + 1$ ($i = 1, 2 \dots n-1$) получаем $G^* = C_{BE}$. Следовательно теорема 2 усиливает теорему Брауер и Ерлих из [2].

Примечание. Легко можно показать, что теорема 2 остается в силе для $G = G_s$, $s = 1, 2, 3$, где

$$G_1 = G_p^* \left[1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{n - \left[\frac{n}{2} \right] - \tau}{n - \left[\frac{n}{2} \right]} + \frac{R}{\left(n - \left[\frac{n}{2} \right] \right) d} \right]^{n - \left[\frac{n}{2} \right] - \tau - 1} \prod_{i=1}^{\left[\frac{n}{2} \right] - \tau - 1} \left(1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{i}{\tau + i} \right)$$

$$G_2 = G_p^* \left[1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{n - \left[\frac{n}{2} \right] - \tau}{n - \left[\frac{n}{2} \right]} + \frac{R}{\left(n - \left[\frac{n}{2} \right] \right) d} \right] \left[1 + \frac{t}{(\tau + 1)d} \right]^{n - \left[\frac{n}{2} \right] - \tau - 1}$$

$$G_3 = G_p^* \left[1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{\left(n - \left[\frac{n}{2} \right] - \tau \right) \left(n - \left[\frac{n}{2} \right] - \tau + 1 \right)}{2 \left(n - \left[\frac{n}{2} \right] \right)} + \frac{R}{\left(n - \left[\frac{n}{2} \right] \right) d} \right]$$

3./ В работе [3] Д. Пиргов, следуя схемы Д. Поля [1] доказал следующие утверждения:

Лемма 2 из [3]. Если $p(x) = a_0 x^n + \dots + a_n$ целочисленный многочлен степени n , $a_0 \neq 0$, $\{x_i\} = \{x_0 < x_1 < \dots < x_n\}$ целые числа, $d = \min(x_{j+1} - x_j)$, $j = 0, 1, \dots, n-1$, $|x_\tau - x_\nu| = |\tau - \nu|d + k_\nu$, $k = \min k_\nu \neq 0$, тогда хотя бы для одного из чисел x_i выполняется

$$|p(x_i)| \geq |a_0| \left(\frac{d}{2} \right)^n n! \left(1 + \frac{k}{nd} \right)$$

Теорема из [3]. Целочисленный многочлен $p(x) = a_0 x^n + \dots + a_n$, ($a_0 \neq 0$), который принимает для n различных целых чисел значения

различающиеся от нуля и по абсолютному значению меньше числа

$$G' = \left(\frac{d}{2}\right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right]} \left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)! \left\{1 + \frac{R}{t \left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)}\right\}$$

неприводим над полем рациональных чисел R (если целые числа усовлетворяют условий леммы 2 из [3]).

Мы покажем, что лемма 2 из [3] тривиально следует из теоремы 2 Татузава из [4]. При более общих условий Пойа [1], из теоремы Татузава следует неравенство

$$\text{Max}_{i=0,1,\dots,n} |p(x_i)| \geq \frac{|a_0|}{2^n} D(1) \cdot D(2) \dots D(n), \text{ где}$$

$$D(\tau) = \min(x_{i+\tau} - x_i), \quad i = 1, 2, \dots, n - \tau. \text{ Но } x_{i+\tau} - x_i \geq \tau d \text{ и}$$

$$x_n - x_0 = nd + T. \text{ Следовательно } D(\tau) \geq \tau d \text{ и } D(n) = nd + T, \text{ или}$$

$$\begin{aligned} \text{Max}_{i=0,1,\dots,n} |p(x_i)| &\geq \frac{|a_0|}{2^n} d \cdot 2d \dots \tau d \dots (x_n - x_0) = \\ &= \frac{|a_0|}{2^n} d \cdot 2d \dots (n-1)d (nd + T) = |a_0| \left(\frac{d}{2}\right)^n n! \left(1 + \frac{T}{nd}\right) \end{aligned}$$

Из условий леммы 2 из [3] следует, что $T = k_{n0} \geq k$, т.е. мы получили хотя бы для одного из чисел x_i $i = 1, 2, \dots, n$

$$|p(x_i)| \geq |a_0| \left(\frac{d}{2}\right)^n n! \left(1 + \frac{T}{nd}\right) \geq |a_0| \left(\frac{d}{2}\right)^n n! \left(1 + \frac{k}{nd}\right).$$

Если $f(x)$ целочисленный многочлен степени m , где $n - \left[\frac{n}{2}\right] \leq m < n$ и $\{x_i\} = \{x_1 < x_2 < \dots < x_n\}$ целые числа, $d = \min(x_{i+1} - x_i)$, $i = 1, 2, \dots, n-1$, из неравенства (12) получаем

$$\text{Max}_{i=1,2,\dots,n} |f(x_i)| \geq \text{Max}_{j=1,2,\dots,m+1} |f(x'_j)| \geq \left(\frac{d}{2}\right)^{m-1} (m-1)! (x_m - x_1)$$

где

$$\{x'_j\} \subset \{x_i\}, \quad x'_1 = x_1 \text{ и } x'_{m+1} = x_n, \text{ или}$$

$$\text{Max}_{i=1,2,\dots,n} |f(x_i)| \geq \left(\frac{d}{2}\right)^m (m-1)! (n-1) \left[1 + \frac{T}{(n-1)d}\right] = P_m.$$

Очевидно, что $P_{m+1} > P_m$, следовательно $\min P_m = P_{n - \left[\frac{n}{2}\right]}$, где

$$(14) \quad P_{n - \left[\frac{n}{2}\right]} = \left(\frac{d}{2}\right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right]} \left(n - \left[\frac{n}{2}\right] - 1\right)! (n-1) \left(1 + \frac{T}{(n-1)d}\right)$$

Как следствие из неравенства (13) и (14) мы докажем следующую теорему:

Целочисленный многочлен $p(x)$ степени n неприводим над полем рациональных чисел R если для целых чисел $\{x_i\} = (x_1 < x_2 < \dots x_n)$

$$p(x_i) \neq 0 \text{ и } |p(x_i)| < P_{n-\left[\frac{n}{2}\right]}, d = \min(x_{i_n} - x_i), i = 1, 2, \dots n-1$$

Доказательство вполне аналогично доказательству теоремы 2. Следовательно мы получили новое значение для $G = P_{n-\left[\frac{n}{2}\right]}$, которое больше G' . Действительно

$$\frac{P_{n-\left[\frac{n}{2}\right]}}{G'} = \frac{\frac{n-1}{n-\left[\frac{n}{2}\right]} + \frac{T}{\left(n-\left[\frac{n}{2}\right]\right)d}}{1 + \frac{k}{n-\left[\frac{n}{2}\right]d}} > 1 \text{ для } n \geq 3$$

При том $P_{n-\left[\frac{n}{2}\right]}$ найдено при условиях Д. Поля для числе $\{x_i\}$. Следовательно теорема Д. Пиргова из [3] является следствием из этой теоремы.

Неравенства $G' \leq G_s$, $s = 1, 2, 3$, непосредственно следуют из (11). Они показывают, что теорема из (13) является следствием и от верхнего примечания к теореме 2. Очевидно, что $G' = G_s$, $s = 1, 2, 3$, только в случае, когда равенство $x_{q+1} - x_q = d + t$, $t \neq 0$ выполняется только для одного значения q . В каждом другом случае $G' < G_s$, $s = 1, 2, 3$. Так например если $\tau=1$, т.е. если все расстояния $x_{i+1} - x_i$, $i=1, 2, n-1$ разные, из (11) для G_2 получаем $i = 1, 2, \dots n-1$

$$\begin{aligned} G_2 &= G_p^* \left[1 + \frac{t}{d} \cdot \frac{n - \left[\frac{n}{2}\right] - 1}{n - \left[\frac{n}{2}\right]} + \frac{R}{\left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)d} \right] \left(1 + \frac{t}{2d} \right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right] - 2} \\ &\geq G_p^* \left[\left(1 + \frac{t}{2d} \right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right] - 1} + \frac{R}{\left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)d} \left(1 + \frac{t}{2d} \right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right] - 2} \right] \geq \\ &\geq G_p^* \left(1 + \frac{t}{2d} \right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right] - 1} \end{aligned}$$

При тех же условиях для чисел $\{x_i\}$ из теоремы из [3] следует

$$G' = G_p^* \left[1 + \frac{t}{\left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)d} \right],$$

или

$$\frac{G_2}{G'} \geq \frac{\left(1 + \frac{t}{2d}\right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right] - 1}}{1 + \frac{t}{\left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)d}}, \text{ т. е. } G_2 \gg G' \text{ для } n \geq \sim.$$

Неравенство $G' > G_p^*$ удовлетворяется только в случае, если к условиям Д. Поля [1] для чисел $\{x_i\}$ добавлено предположение, что неравенство $x_{q+1} - x_q = d_q > d$ выполняется хотя бы для пары последовательных чисел $\{x_i\}$. Следовательно претензии автора [3], что он обобщает критерий Д. Поля [1] является недоразумением. Теорема из [3] только уточняет критерий, учитывая число $k = \min k_{\tau_i}$. При том было показано, что теорема 2 Татузава [4] естественным образом учитывает число $T \geq k$, поэтому введение числа k только ухудшает оценку G .

Неясно почему автор [3] настаивает на своем условии $d \geq 1$, которое является дополнительным ограничением, ухудшающим оценку G' относительно оценки G_p^* Д. Поля [1], ввиду того, что число

$$\frac{G'}{G_p^*} = 1 + \frac{k}{\left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)d}$$

самое большое для $d = 1$.

Отметим, еще, что сравнение числа $G_p^* = \left(\frac{d}{2}\right)^{n - \left[\frac{n}{2}\right]} \left(n - \left[\frac{n}{2}\right]\right)!$ с числами $G_T = \sqrt{\frac{(n-1)!}{2^n}}$ и $G_{BE} = \frac{(n-1)!}{2^{n-1} \left(\left[\frac{n-2}{2}\right]\right)!}$ следано в [3] некор-

ректным образом, потому что вычисление $G = G_T$ [4] и $G = G_{BE}$ [2] сделано используя минимальное неравенство $x_{i+1} - x_i \geq 1$, $i = 1, 2, \dots, n-1$, а $G = G_p^*$ [1] находится в более общем случае $x_{i+1} - x_i \geq d$ ($d > 0$ целое число). Возможно сравнивать только числа G_p^* с G_{BE}^* (G_{BE}^* определяется формулой (9) в виде $G_{BE}^* = d^{n - \left[\frac{n}{2}\right]} G_{BE}$) или число G_p с G_{BE} .

Работы Татузава [4], Брауер и Ерлих [2], из которых следуют наши критерические замечания, цитированные в самой работе [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Polya. Ihar der Deutsch. Math. Ver 28, 1919, 31—40.
2. A. Brauer, G. Ehrlich. Bull. Amm. Math. Soc. 52, 1946, 884—856.
3. D. Pirgov. Bul. math. Inst. „G. Gheorghiu-Dej” București, t. 32, 3, 1971.
4. T. Tatuzaava. Proc. Imp. Acad. Tokyo, 15, 1932, 253—254.

Asupra unor probleme legate de ireductibilitatea polinoamelor întregi

În lucrare sînt demonstrate două teoreme care exprimă proprietăți ale polinoamelor cu coeficienți întregi. De asemenea, sînt făcute unele observații referitoare la o lucrare anterioară a lui D. Pirgov.

C.Z. : 519.85:681.3
681.3:519.85

ON THE EVEN ELEMENTARY CIRCUITS AND CYCLES OF A DIGRAPH

DĂNUȚ MARCU *

In this paper we give a necessary and sufficient condition in which every elementary circuit of a digraph contains an even number of arcs and two necessary and sufficient conditions in which every elementary circuit of a strong connected digraph contains an even number of arcs. We give also a necessary and sufficient condition in which every elementary cycle contains an even number of arcs and a necessary and sufficient condition in which the number of even elementary cycles in a connected digraph is equal to zero.

Let $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ be an oriented finite graph (digraph [1]) with $\mathcal{N} = \{n_1, n_2, \dots, n_p\}$ the set of nodes and $\mathcal{A} = \{a_1, a_2, \dots, a_q\}$ the set of arcs. Denoting by $\mathcal{C}[D]$ the set of elementary circuits [1] of D and by $\mathcal{C}[D]$ the set of elementary cycles [1], we attach, arbitrary, to every arc a_x , $x = 1, 2, \dots, q$, a number $\varepsilon_x = 1$ or -1 .

For an elementary cycle (σ), circuit (ω), path (γ) or chain (L), we denote by $\mathcal{A}(\sigma)$, $\mathcal{A}(\omega)$, $\mathcal{A}(\gamma)$, $\mathcal{A}(L)$ their set of arcs.

For an arbitrary set $\mathcal{B} \subseteq \mathcal{A}$ we denote $\text{sgn}(\mathcal{B}) = \prod_{a_x \in \mathcal{B}} \varepsilon_x$.

Lemma 1. If ω is a circuit with $\text{sgn}[\mathcal{A}(\omega)] < 0$, then, it exists an elementary circuit $\tilde{\omega}$, ($\mathcal{A}(\tilde{\omega}) \subseteq \mathcal{A}(\omega)$), so that, $\text{sgn}[\mathcal{A}(\tilde{\omega})] < 0$.

Proof. Evidently, ω contains an elementary circuit ω^* . If $\text{sgn}[\mathcal{A}(\omega^*)] > 0$, lemma is proved, else, we consider the circuit ω^{**} for which we have $\omega^{**} = \omega - \omega^*$ and $\text{sgn}[\mathcal{A}(\omega^{**})] < 0$.

Repeating this process (putting $\omega := \omega^{**}$) we obtain finally an elementary circuit $\tilde{\omega}$ with $\text{sgn}[\mathcal{A}(\tilde{\omega})] < 0$. (Q.E.D.).

Lemma 2. (F. Harary [2]). Let $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ be a digraph so that $\text{sgn}[\mathcal{A}(\sigma)] < 0$ for all $\sigma \in \mathcal{C}[D]$. If n and m are two distinct nodes of $\mathcal{N}$, then, for every two distinct elementary chains L_1, L_2 , between n and m , we have $\text{sgn}[\mathcal{A}(L_1)] \cdot \text{sgn}[\mathcal{A}(L_2)] > 0$.

Let $\mathcal{C}_1, \mathcal{C}_2, \dots, \mathcal{C}_M$ be the strong connected components of D , [4], [5], [6].

Lemma 3. $\text{Sgn}[\mathcal{A}(\omega)] > 0$ for all $\omega \in \mathcal{C}[D]$, if and only if, $\text{sgn}[\mathcal{A}(\sigma)] > 0$, for all $\sigma \in \mathcal{C}[\mathcal{C}_i]$, $i = 1, 2, \dots, M$.

Manuscript received 6 November 1981.

* Mathematician. Department of Telecommunications

Proof. Suppose that exist $i_0 \in \{1, 2, \dots, M\}$ and $\sigma_0 \in C[\mathbf{C}_{i_0}]$ so that, $\text{sgn} [\mathcal{A}(\sigma_0)] < 0$, and consider σ_0 as the form

$$\sigma_0 = [a_{t_1}, a_{t_2}, \dots, a_{t_N}].$$

Choosing an arbitrary sense for the orientation of the arcs of σ_0 , we attach to every arc a_{t_k} , $k = 1, 2, \dots, N$, the label m_{t_k} , so that

$$m_{t_k} = \begin{cases} +, & \text{if the arc } a_{t_k} \text{ is oriented on the choosen sense,} \\ -, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

Let $a_{t_{k_0}}$ be an arbitrary arc of $\mathcal{A}(\sigma_0)$. Because $\mathbf{C}_{i_0}$ is a strong connected component of D , there exists an elementary path $\gamma_{k_0}[\Delta^-(a_{t_{k_0}}), \Delta^+(a_{t_{k_0}})]$, (if an arc a has the form $a = \langle n, m \rangle$, we denote $\Delta^+(a) = n$ and $\Delta^-(a) = m$).

Evidently, $(\gamma_{k_0} \cup a_{t_{k_0}}) \in \mathcal{C}[D]$, and from hypothesis, we have

$$\text{sgn} [\mathcal{A}(\gamma_{k_0})] \cdot \varepsilon_{t_{k_0}} > 0. \quad (1)$$

We construct the circuit ω_0 , replacing in σ_0 every arc a_{t_k} for which $m_{t_k} = -$, by the path γ_k . From (1) we obtain

$$\text{sgn} [\mathcal{A}(\omega_0)] < 0.$$

But, having in view lemma 1, ω_0 contains an elementary circuit $\tilde{\omega}_0$, ($\mathcal{A}(\tilde{\omega}_0) \subseteq \mathcal{A}(\omega_0)$), for which $\text{sgn} [\mathcal{A}(\tilde{\omega}_0)] < 0$; contradiction with the hypothesis. Hence, $\text{sgn} [\mathcal{A}(\sigma)] > 0$, for all $\sigma \in C[\mathbf{C}_i]$ and $i = 1, 2, \dots, M$ (Q.E.D.).

Reciprocally, because every elementary circuit is contained in a strong connected component, we have $\text{sgn} [\mathcal{A}(\omega)] > 0$, for all $\omega \in \mathcal{C}[D]$. (Q.E.D.).

Theorem 1. Every elementary circuit of a digraph $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ contains an even number of arcs, if and only if, every elementary cycle in every strong connected component of D contains an even number of arcs.

Proof. The proof is evidently putting $\varepsilon_\alpha = -1$, $\alpha = 1, 2, \dots, q$, and having in view lemma 3.

Corollary 1. Let $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ be a strong connected digraph. We have $\text{sgn} [\mathcal{A}(\omega)] > 0$ for all $\omega \in \mathcal{C}[D]$, if and only if, $\text{sgn} [\mathcal{A}(\sigma)] > 0$, for all $\sigma \in C[D]$.

Proof. If D is strong connected we have $M = 1$, and having in view lemma 3, the corollary is proved.

Theorem 2. In a strong connected digraph every elementary circuit contains an even number of arcs, if and only if, every elementary cycle contains an even number of arcs.

Proof. The theorem is proved putting $\varepsilon_\alpha = -1$, $\alpha = 1, 2, \dots, q$, and having in view corollary 1.

Theorem 3. (D. König [3]). *Every elementary cycle of a digraph contains an even number of arcs, if and only if, it exists a partition $P = \{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2\}$ of $\mathcal{N}$, so that, every arc of $\mathcal{A}$ links a node of $\mathcal{N}_1$ with a node of $\mathcal{N}_2$ or a node of $\mathcal{N}_2$ with a node of $\mathcal{N}_1$.*

Theorem 4. *If $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ is a strong connected digraph, then, every elementary cycle contains an even number of arcs, if and only if, it exists an unique partition $P = \{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2\}$ of $\mathcal{N}$, so that, every arc of $\mathcal{A}$ links a node of $\mathcal{N}_1$ with a node of $\mathcal{N}_2$ or a node of $\mathcal{N}_2$ with a node of $\mathcal{N}_1$.*

Proof. Let $\varepsilon_\alpha = -1$ be for all $\alpha = 1, 2, \dots, q$. Suppose that the partition P is not unique. In this case it exists another partition $P' = \{\mathcal{N}'_1, \mathcal{N}'_2\}$, $P \neq P'$, so that, every arc of $\mathcal{A}$ links a node of $\mathcal{N}'_1$ with a node of $\mathcal{N}'_2$ or a node of $\mathcal{N}'_2$ with a node of $\mathcal{N}'_1$. If $\mathcal{N}'_1 \cap \mathcal{N}_1 = \emptyset$, evidently P is unique, hence $\mathcal{N}'_1 \cap \mathcal{N}_1 \neq \emptyset$. Let $n_0^{(1)}$ be an arbitrary node of $\mathcal{N}_1$ so that, $n_0^{(1)} \notin \mathcal{N}'_1$ (in this case $n_0^{(1)} \in \mathcal{N}'_2$) and $m_0^{(1,2)} \in \mathcal{N}'_1 \cap \mathcal{N}_1$.

Related to the partition P every elementary chain L_1 (it exists because D is strong connected) between $n_0^{(1)}$ and $m_0^{(1,2)}$ contains an even number of arcs, and related to the partition P' , every elementary chain L_2 between $n_0^{(1)}$ and $m_0^{(1,2)}$ contains an odd number of arcs.

Hence, we have $\text{sgn} [\mathcal{A}(L_1)] \cdot \text{sgn} [\mathcal{A}(L_2)] < 0$; contradiction with lemma 2, and the theorem is proved having in view theorem 3.

Theorem 5. *If $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ is a strong connected digraph, then, every elementary circuit of D contains an even number of arcs, if and only if, it exists an unique partition $P = \{\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2\}$ of $\mathcal{N}$, so that, every arc of $\mathcal{A}$ links a node of $\mathcal{N}_1$ with a node of $\mathcal{N}_2$, or a node of $\mathcal{N}_2$ with a node of $\mathcal{N}_1$.*

Proof. The proof is evidently having in view theorem 2 and theorem 4. We consider the matrix $A = (a_{ij})$, $i = 1, 2, \dots, p$; $j = 1, 2, \dots, p$ and $\Omega = (\Omega_{ij})$, $i = 1, 2, \dots, p$; $j = 1, 2, \dots, p$, defined as follows

$$a_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{if } \langle n_i, n_j \rangle \notin \mathcal{A} \\ -1, & \text{if } \langle n_i, n_j \rangle \in \mathcal{A} \text{ and } \text{sgn}(\langle n_i, n_j \rangle) < 0, \\ 1, & \text{if } \langle n_i, n_j \rangle \in \mathcal{A} \text{ and } \text{sgn}(\langle n_i, n_j \rangle) > 0; \end{cases}$$

$$\Omega_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{if } a_{ij} = a_{ji} = 0, \\ P, & \text{if } a_{ij} + a_{ji} > 0, \\ N, & \text{if } a_{ij} + a_{ji} < 0, \\ B, & \text{otherwise.} \end{cases}$$

On the set $\{0, P, N, B\}$ we introduce the operations „ $\oplus$ ” and „ $\odot$ ”, defined as follows

$\oplus$	0	P	N	B
0	0	P	N	B
P	P	P	B	B
N	N	B	N	B
B	B	B	B	B

$\odot$	0	P	N	B
0	0	0	0	0
P	0	P	N	B
N	0	N	P	B
B	0	B	B	B

For two matrices $\Omega = (\Omega_{ij})$, $i = 1, 2, \dots, p$; $j = 1, 2, \dots, p$, and $\Lambda = (\Lambda_{ij})$, $i = 1, 2, \dots, p$; $j = 1, 2, \dots, p$, we define $\Omega \odot \Lambda$ as follows

$$(\Omega \odot \Lambda)_{ij} = \bigoplus_{k=1}^p \Omega_{ik} \odot \Lambda_{kj}, \quad i = 1, 2, \dots, p; \quad j = 1, 2, \dots, p. \quad (2)$$

Let n and m be two nodes of $\mathcal{N}$. We denote by $\mathcal{L}(n, m)$ the set of all chains between n and m ; for a chain $L[n, m]$ we denote by $|L[n, m]|$ his number of arcs.

Lemma 4. *Let K be a positive integer ($K \geq 1$) and Ω^K computed by (2). Then, we have*

$$(\Omega^K)_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{if } \mathcal{L}(n_i, n_j) \text{ does not contain any chain } L[n_i, n_j] \text{ with } |L[n_i, n_j]| = K, \\ P, & \text{if for every } L[n_i, n_j] \text{ with } |L[n_i, n_j]| = K, \text{ holds } \text{sgn}[\mathcal{A}(L)] > 0, \\ N, & \text{if for every } L[n_i, n_j] \text{ with } |L[n_i, n_j]| = K, \text{ holds } \text{sgn}[\mathcal{A}(L)] < 0, \\ B, & \text{if it exist at least two chains } L_1[n_i, n_j], L_2[n_i, n_j] \text{ with } |L_1[n_i, n_j]| = |L_2[n_i, n_j]| = K, \text{ so that, } \text{sgn}[\mathcal{A}(L_1)] \cdot \text{sgn}[\mathcal{A}(L_2)] < 0. \end{cases}$$

Proof. We prove this lemma by recurrence for K . If $K = 1$, the lemma is proved having in view the definition of Ω . Suppose now that it is true for $K - 1$. The element $(\Omega^K)_{ij}$ is obtained by

$$(\Omega^K)_{ij} = \bigoplus_{t=1}^p (\Omega^{K-1})_{it} \odot \Omega_{tj}.$$

All possibilities for $(\Omega^K)_{ij}$, $(\Omega^{K-1})_{it}$ and Ω_{tj} are described in fig. 1.

Ω^{K-1}_{it}	0	0	0	0	P	P	P	P	N	N	N	N	B	B	B	B
Ω_{tj}	0	P	N	B	0	P	N	B	0	P	N	B	0	P	N	B
Ω^K_{ij}	0	0	0	0	0	P	N	B	0	N	P	B	0	B	B	B

Fig. 1

Having in view the results from fig. 1, the definition of Ω and the recurrence hypothesis, lemma is proved.

If K is a positive integer we denote by $C[K, D]$ the set of elementary cycles of D , so that, for every $\sigma \in C[K, D]$ holds $|\sigma| \leq K$. (we denote by $|\sigma|$ the number of arcs of σ).

Lemma 5. *For every $\sigma \in C[K, D]$ holds $\text{sgn}[\mathcal{A}(\sigma)] > 0$, if and only if, $(\Omega^\alpha)_{ii} \in \{0, P\}$, for all $\alpha = 1, 2, \dots, K$, and $i = 1, 2, \dots, p$.*

Proof. It is obviously to see that if it exists $\sigma \in C[D]$, $|\sigma| = K$ and $\text{sgn} [\mathcal{A}(\sigma)] < 0$, then, it exists at least a $\sigma^* \in C[K, D]$ with $\text{sgn} [\mathcal{A}(\sigma^*)] < 0$.

Having in view this remark and lemma 4, lemma 5 is proved.

Let $K^* = \max_{\sigma \in C[D]} |\sigma|$ be.

Lemma 6. For every $\sigma \in C[D]$ holds $\text{sgn} [\mathcal{A}(\sigma)] > 0$, if and only if, $(\Omega^\alpha)_{ii} \in \{\emptyset, P\}$, for all $\alpha = 1, 2, \dots, K^*$; $i = 1, 2, \dots, p$.

Proof. The proof is evidently having in view lemma 5, and the definition of K^* .

Theorem 6. Every elementary cycle of D contains an even number of arcs if and only if, $(\Omega^\alpha)_{ii} \in \{\emptyset, P\}$, for all $\alpha = 1, 2, \dots, K^*$, and $i = 1, 2, \dots, p$.

Proof. Putting $\varepsilon_\beta = -1$, $\beta = 1, 2, \dots, q$, the theorem is proved having in view lemma 6.

Remark 1. If $\mathcal{B}_1, \mathcal{B}_2 \subseteq \mathcal{A}$ and $\mathcal{B}_1 \cap \mathcal{B}_2 = \emptyset$, then,

$$\text{sgn} (\mathcal{B}_1 \cup \mathcal{B}_2) = \text{sgn} (\mathcal{B}_1) \cdot \text{sgn} (\mathcal{B}_2).$$

Lemma 7. If $\mathcal{B}_1, \mathcal{B}_2 \subseteq \mathcal{A}$, then, $\text{sgn} [(\mathcal{B}_1 - \mathcal{B}_2) \cup (\mathcal{B}_2 - \mathcal{B}_1)] = \text{sgn} (\mathcal{B}_1) \cdot \text{sgn} (\mathcal{B}_2)$.

Proof. Obviously, we have

$$\mathcal{B}_1 = (\mathcal{B}_1 - \mathcal{B}_2) \cup (\mathcal{B}_1 \cap \mathcal{B}_2)$$

and

$$\mathcal{B}_2 = (\mathcal{B}_2 - \mathcal{B}_1) \cup (\mathcal{B}_1 \cap \mathcal{B}_2).$$

Having in view the remark 1, we obtain

$$\text{sgn} (\mathcal{B}_1) = \text{sgn} (\mathcal{B}_1 - \mathcal{B}_2) \cdot \text{sgn} (\mathcal{B}_1 \cap \mathcal{B}_2) \quad (3)$$

and

$$\text{sgn} (\mathcal{B}_2) = \text{sgn} (\mathcal{B}_2 - \mathcal{B}_1) \cdot \text{sgn} (\mathcal{B}_1 \cap \mathcal{B}_2). \quad (4)$$

From (3) and (4) it results

$$\text{sgn} (\mathcal{B}_1) \cdot \text{sgn} (\mathcal{B}_2) = \text{sgn} (\mathcal{B}_1 - \mathcal{B}_2) \cdot \text{sgn} (\mathcal{B}_2 - \mathcal{B}_1) \cdot [\text{sgn} (\mathcal{B}_1 \cap \mathcal{B}_2)]^2$$

or, according with remark 1,

$$\text{sgn} (\mathcal{B}_1) \cdot \text{sgn} (\mathcal{B}_2) = \text{sgn} [(\mathcal{B}_1 - \mathcal{B}_2) \cup (\mathcal{B}_2 - \mathcal{B}_1)]. \quad (\text{Q.E.D.}).$$

Lemma 8. If $B = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ is a block [1], with $|C[B]| \geq 2$, then, it exists $\sigma^* \in C[B]$, so that, $\text{sgn} [\mathcal{A}(\sigma^*)] > 0$.

Proof. If $|C[B]| \geq 2$, then, $|C[B]| \geq 3$. (see [1]). Suppose that B contains exactly 3 elementary cycles $\sigma_0^{(1)}, \sigma_0^{(2)}, \sigma_0^{(3)}$, and $\text{sgn} (\mathcal{A}(\sigma_0^{(1)})) < 0$, $\text{sgn} (\mathcal{A}(\sigma_0^{(2)})) < 0$, $\text{sgn} (\mathcal{A}(\sigma_0^{(3)})) < 0$.

In the subdigraph $D(\sigma_0^{(1)}, \sigma_0^{(2)})$, generated by $(\mathcal{A}[\sigma_0^{(1)}] - \mathcal{A}[\sigma_0^{(2)}]) \cup (\mathcal{A}[\sigma_0^{(2)}] - \mathcal{A}[\sigma_0^{(1)}])$, and his incident nodes, every node has an even total degree, fact that implies, having in view the corollary 12.5 of [1], that $D(\sigma_0^{(1)}, \sigma_0^{(2)})$ is an union of elementary cycles without arcs in common. Hence, $(\mathcal{A}[\sigma_0^{(1)}] - \mathcal{A}[\sigma_0^{(2)}]) \cup (\mathcal{A}[\sigma_0^{(2)}] - \mathcal{A}[\sigma_0^{(1)}]) = \mathcal{A}[\sigma_0^{(3)}]$, and from lemma 7, it results

$$\text{sgn} (\mathcal{A}[\sigma_0^{(3)}]) = \text{sgn} (\mathcal{A}[\sigma_0^{(1)}]) \cdot \text{sgn} (\mathcal{A}[\sigma_0^{(2)}]) > 0; \text{ contradiction.}$$

Hence, it exists $\sigma^* \in \{\sigma_0^{(1)}, \sigma_0^{(2)}, \sigma_0^{(3)}\}$, so that,

$$\operatorname{sgn} [\mathcal{A}(\sigma^*)] > 0. \text{ (Q.E.D.)} \quad (5)$$

Having in view that every block B with $|C[B]| \geq 3$, contains a subblock with exactly 3 elementary cycles, (see [2]), lemma is proved, according with (5).

Remark 2. For a digraph $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ we denote by $\varphi[D] = |\{\sigma \in C[D] : \operatorname{sgn} [\mathcal{A}(\sigma)] > 0\}|$. Putting $\varepsilon_\alpha = -1$, $\alpha = 1, 2, \dots, q$, then, $\varphi[D]$ represents the number of even cycles of D .

Lemma 9. If $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ is a connected digraph and $B_1, B_2, \dots, B_t$ his blocks, then,

$$\sum_{i=1}^t \varphi[D] \cdot |C[B_i]| = \sum_{i=1}^t |C[D]| \cdot \varphi[B_i].$$

Proof. The proof is evidently, because, for an arbitrary cycle $\sigma \in C[D]$, it exists a block B_{i_0} , ($1 \leq i_0 \leq t$), so that, $\mathcal{A}(\sigma)$ is included in B_{i_0} . (see [1]).

Theorem 7. Let $D = \langle \mathcal{N}, \mathcal{A} \rangle$ be a connected digraph for which $\varepsilon_\alpha = -1$, $\alpha = 1, 2, \dots, q$, $|C[D]| \geq 1$ and $|C[B]| \geq 1$ for every block B of D . Are equivalent

the number of even elementary cycles of D is equal to zero, (6)

for every block B of D holds $|C[B]| = 1$ and $\varphi[B] = 0$. (i.e. every block of D is an odd elementary cycle). (7)

Proof. (6) implies (7). If $\varphi[D] = 0$, then, every $\sigma \in C[D]$ contains an odd number of arcs. Having in view lemma 8, and 9, it results that for every block B of D , we have $|C[B]| = 1$, $\varphi[B] = 0$, and lemma is proved. (7) implies (6). It is evidently having in view lemma 9.

REFERENCES.

1. F. Harary, R. Z. Norman, D. Cartwright, An Introduction in the Theory of Directed Graphs, New York, 1965.
2. F. Harary, On the Notion of Balance of a Signed Graph, Mich. Math. J., 2, 143—146, (1954).
3. D. König, Theorie der endlichen und unendlichen Graphen, Leipzig, 1936.
4. D. Marcu, An algorithm for finding the strongly connected components of an oriented finite graph, Studii și Cercetări Matematice, 28, 57—60, (1976).
5. D. Marcu, A method for finding the strongly connected components of a digraph, Analele științifice ale Universității „Al. I. Cuza” Iași, 2, 417—418, (1979).
6. D. Marcu, A method for finding the strong components of a digraph, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Mathematica, 2, 22—24, (1979).

Despre ciclurile și circuitele elementare ale unui digraf

În această lucrare se dă o condiție necesară și suficientă în care fiecare circuit elementar al unui digraf conține un număr par de arce. Se dau, de asemenea, două condiții necesare și suficiente pentru ca orice circuit elementar al unui digraf tare conex să conțină un număr par de arce. În final sînt prezentate o condiție necesară și suficientă în care orice ciclu elementar al unui digraf conține un număr par de arce și o condiție suficientă pentru ca numărul ciclurilor cu un număr par de arce într-un digraf conex să fie egal cu zero.

FIZICĂ

C.Z. : 547:543.42

FILTRU DE CULOARE CU CONTRAST PRONUNȚAT ÎN DOMENIUL ALBASTRU AL SPECTRULUI

RODICA BENA, IULIANA CUCULESCU, ELENA POPA*

În mixtura colesterică $\text{ChCl} + \text{ChLa}$ 65 : 35 % (în greutate) s-au introdus doi coloranți pleochroici derivați azoici de la cumilfenol. S-a obținut un filtru de culoare cu contrast pronunțat în domeniul albastru al spectrului, la aplicarea unui cîmp electric continuu.

Introducere

Efectul electro-optic de culoare bazat pe interacția oaspete gazdă în mixturi colesterice binare a fost raportat în lucrări anterioare [1], [2], [3]; gazele folosite au fost $\text{ChCl} + \text{ChLa}$ 74 : 26 % molar, $\text{ChCl} + \text{Cl Non}$ 70 : 30 % molar, iar oaspeții rhodamină 6G și un derivat azoic al cumilfenolului de la metatoluidină, s-au introdus în raportul 1 : 100 în greutate oaspete : gazdă.

În lucrarea de față efectul de culoare apare în mixtura colesterică binară compensată $\text{ChCl} + \text{ChLa}$ 74 : 26 % molar, în care s-au introdus pe rînd alți doi coloranți, derivați azoici ai cumilfenolului de la paratoluidină și de la parafenetidină.

S-au înregistrat spectrele de transmisie în domeniul vizibil la diferite cîmpuri electrice aplicate probelor la temperatura camerei. S-a calculat contrastul și s-a trasat dependența lui de lungime de undă.

Măsurători experimentale

Probele conținînd cristal lichid în care s-au dizolvat cei doi coloranți oaspeți au fost încapsulate prin metode de capilaritate între electrozi conductori plan paraleli din SnO_2 depuși pe sticlă și izolați între ei cu distanțori Mylar. În fig. 1 sînt reprezentate formulele chimice ale coloranților pleochroici, derivați ai cumilfenolului de la paratoluidină și parafenetidină.

Celulele astfel obținute au fost termostatate electric și spectrele de transmisie au fost înregistrate folosind montajul experimental din fig. 2.

Mixtura gazdă nu prezintă absorbție în domeniul vizibil [4]. În fig. 3 sînt redată spectrele de transmisie ale celor doi coloranți dizolvați în metil etil cetonă în concentrație 1 %.

Manuscris primit la data de 19 ianuarie 1982

* Asist., Șef lucrări, dr., Catedra Fizică ; Asist., Catedra Chimie organică

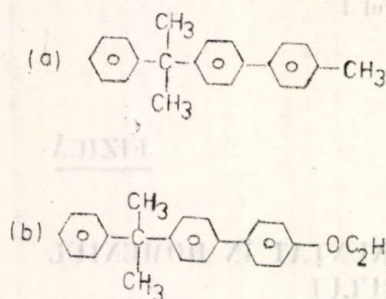


Fig. 1. a) formula chimică a derivatului cumilfenolului de la paratoluidină;
b) formula chimică a derivatului cumilfenolului de la parafenetidină.

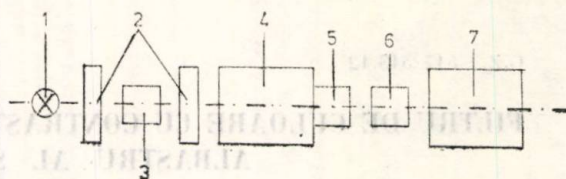


Fig. 2. Montaj experimental pentru înregistrarea spectrelor de transmisie în lumină polarizată.

1 — bec de tungsten
2 — polarizi
3 — proba cu cristal lichid
4 — monocromator
5 — fotomultipliator
6 — amplificator
7 — înregistrator graphispot Setram

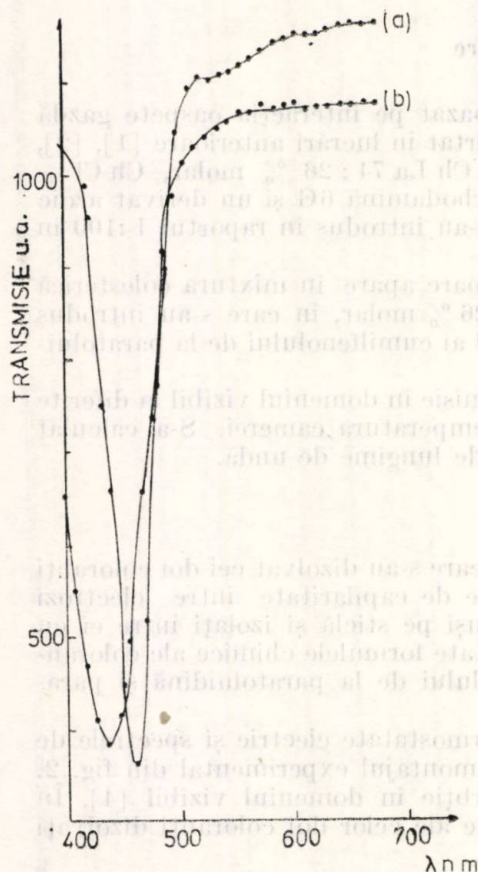


Fig. 3. Spectrele de transmisie ale coloranților dizolvați în metil etil cetonă: a — derivatul de la paratoluidină; b — derivatul de la parafenetidină.

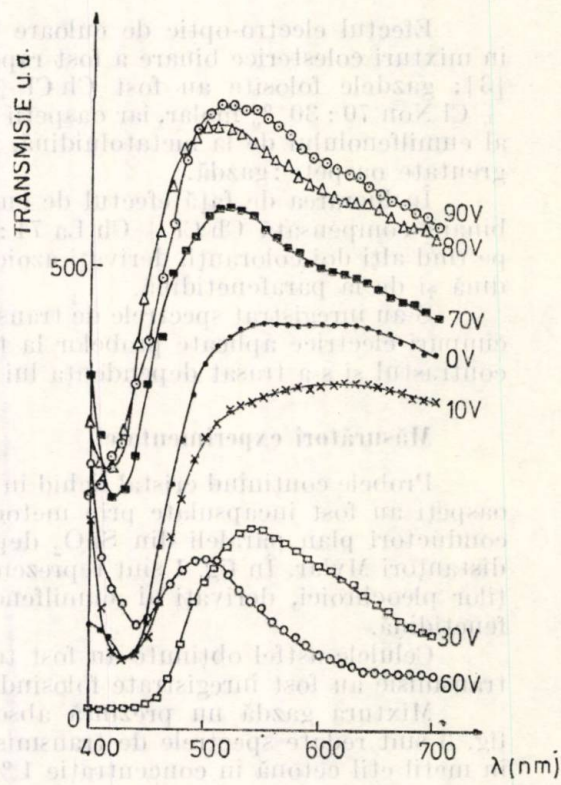


Fig. 4. Spectrele de transmisie ale mixturii gazdă conținând oaspetele derivat de la paratoluidină, $t = 25^\circ\text{C}$.

Minimele transmisiei se conturează la 460 nm pentru derivatul de la paratoluidină și la 440 nm pentru derivatul de la parafenetidină.

În fig. 4 sînt reprezentate spectrele de transmisie ale mixturii gazdă conținînd oaspetele derivat de la paratoluidină, trasate în situația în care pe celulă s-a aplicat cîmp electric. Se observă că transmisia minimă apare în jurul lungimii de undă de 430 nm și prezintă flutuații în jurul acestei valori în funcție de cîmpul aplicat. Maximele transmisiei sînt în jurul lungimii de undă de 500 nm. Minimul cel mai pronunțat al transmisiei are loc la o tensiune aplicată de 30 V. Toate spectrele au fost înregistrate la temperatura camerei.

În fig. 5a și 5b sînt reprezentate spectrele de transmisie ale mixturii gazdă conținînd oaspetele derivat de la parafenetidină, pentru diferite

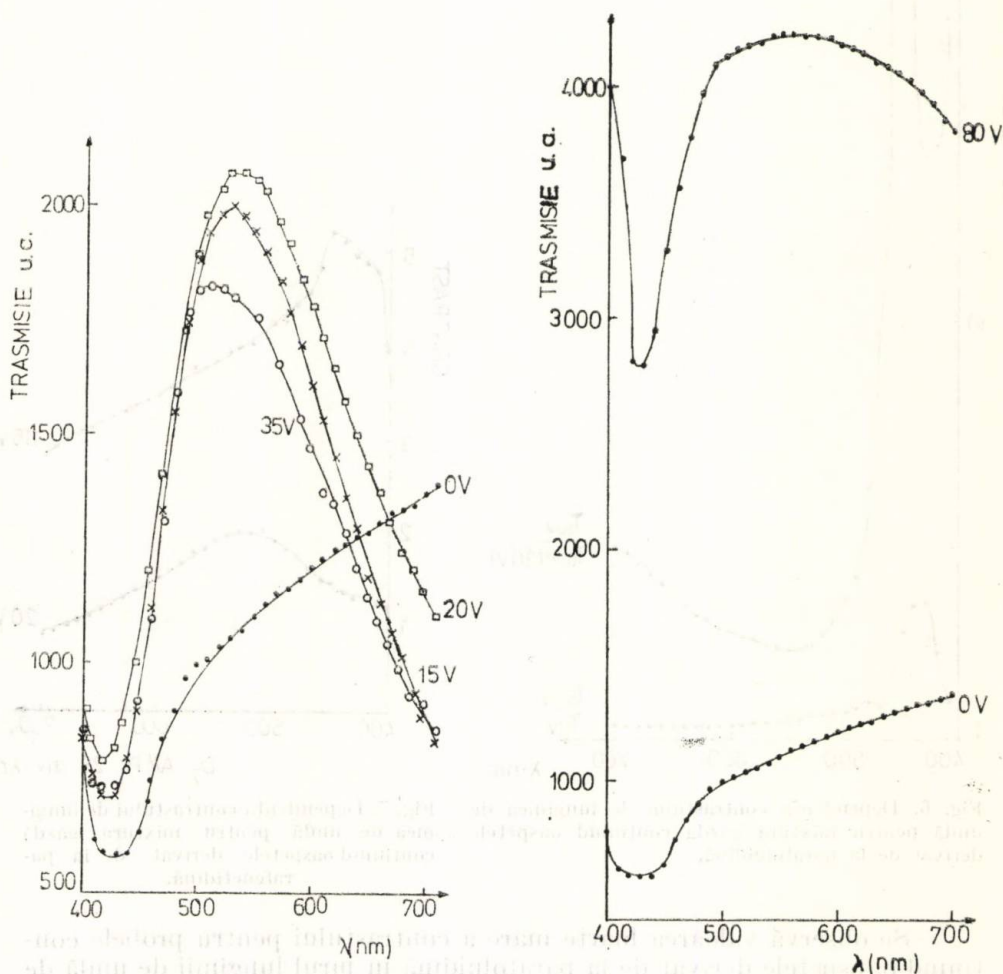


Fig. 5. Spectrele de transmisie ale mixturii gazdă conținînd oaspetele derivat de la parafenetidină, $t = 25^{\circ}\text{C}$.

a) $U = 0\text{ V}; 15\text{ V}; 20\text{ V}; 35\text{ V}$. b) $U = 0\text{ V}$ și 115 V .

cîmpuri electrice aplicate probei. Se remarcă o comportare asemănătoare cu a probelor conținînd oaspetele precedent, cu deosebirea că valorile transmisiei diferă în aceleași condiții experimentale.

Evaluînd contrastul ca raportul dintre valoarea transmisiei la un anumit cîmp electric aplicat și valoarea minimă a transmisiei, s-a calculat acest raport pentru mixturile conținînd cei doi oaspeți și s-a trasat dependența contrastului de lungimea de undă (fig. 6, 7).

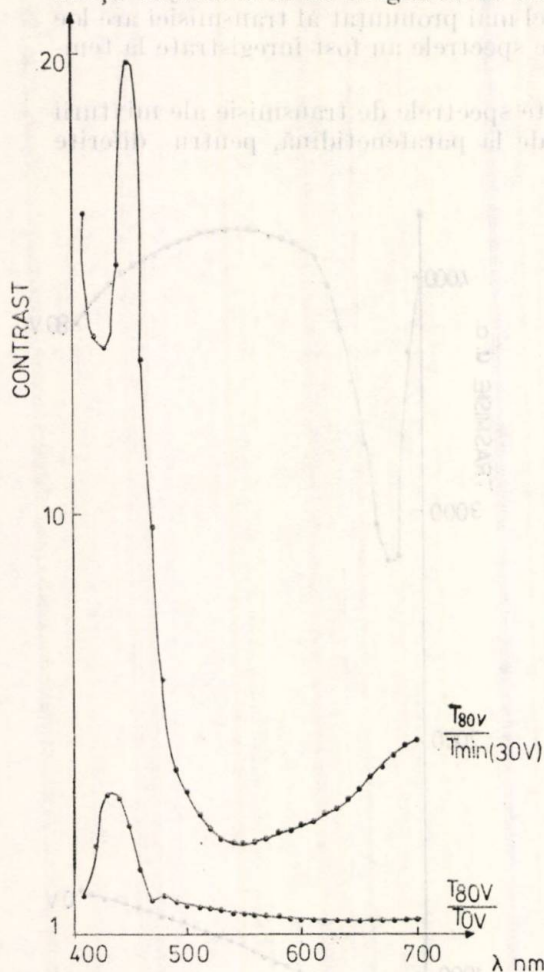


Fig. 6. Dependența contrastului de lungimea de undă pentru mixtura gazdă conținînd oaspetele derivat de la paratoluidină.

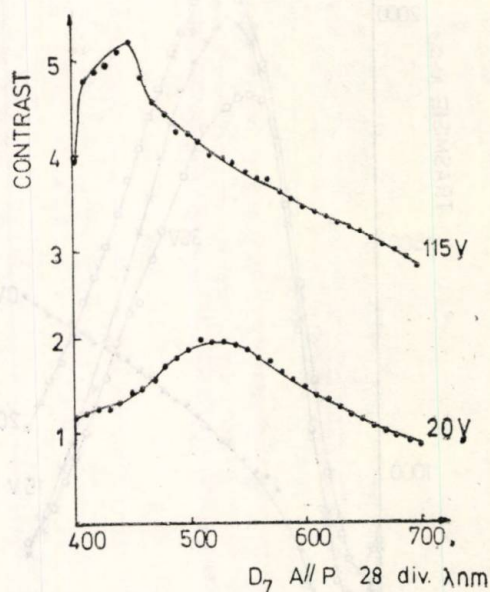


Fig. 7. Dependența contrastului de lungimea de undă pentru mixtura gazdă conținînd oaspetele derivat de la parafenetidină.

Se observă valoarea foarte mare a contrastului pentru probele conținînd oaspetele derivat de la paratoluidină în jurul lungimii de undă de 450 nm și, de asemenea, maximul contrastului pentru celălalt oaspete în jurul aceleiași lungimi de undă.

Discuție, concluzii

Introducînd în mixtura colesterică binară compensată Ch Cl + Ch La 74 : 26 % molar coloranți din seria derivaților azoici ai cumilfenolului, s-au obținut dispozitive care pot funcționa ca filtre de culoare în domeniul albastru al spectrului, cu contrast reglabil în funcție de colorantul introdus și de cîmpul electric aplicat. S-a realizat un dispozitiv cu contrast maxim de 20, transmisia în prezența unui cîmp aplicat de 135 V, pentru o probă cu grosime de 25 μ m fiind de 20 ori mai mare decît valoarea minimă a transmisiei care se realizează la 30 V. Timpul de răspuns este de ordinul zecilor de milisecunde, motiv pentru care este preferabilă comandarea dispozitivului cu un cîmp electric continuu și folosirea sa în situații în care nu este necesar un timp de răspuns mai scurt, dar este necesară realizarea unui contrast mare în transmisie.

BIBLIOGRAFIE

1. I. Cuculescu, A. Enache, C. Florea, R. Iorgulescu, Rev. Roum. de Phys. 24, 10, 1979.
2. I. Cuculescu, C. Florea, A. Enache, I. Baci, Displays, 2, 2, 1980.
3. E. Popa, I. Cuculescu, R. Bena, Bul. I.P.B. ; chimie, XLIII, 2, 1981.
4. I. Cuculescu, A. Enache, I. Baci, O. Savin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 71, 87, 1981.

Colour Filter with High Contrast in Blue Range of Spectra

In the cholesteric mixture ChCl + ChLa 65 : 35 % (by weight) were introduced two pleochroic dyes, azoic compounds from cumilphenol. It was obtained a colour filter with very high contrast in blue range of spectra under a d.c. electric field.

Discuție, concluzii

Introducând în mixtură colorantelor două componente C_1 și C_2 în raport 74:26% molar colorant, din seria derivatelor azoxi și azoni (tabelul 1) s-au obținut dispozitive care pot funcționa ca filtre de culoare în domeniul albastru al spectrului, cu contrast regulabil în funcție de tensiunea aplicată și de timpul electric aplicat. S-a realizat un dispozitiv cu contrast maxim de 20, transparență în presența unui cimp aplicat de 135 V, pentru o probă cu grosime de 25 cm fiind de 20 ori mai mare decât cea pentru unălungă a transparenței care se realizează la 30 V. Timpul de răspuns este de ordinul zecilor de milisecunde, motiv pentru care este posibilă comandarea dispozitivului cu un cimp electric continuu și folosirea sa în situații în care nu este necesar un timp de răspuns mai scurt, dar este necesară realizarea unui contrast mare în transparență.

BIBLIOGRAFIE

1. V. Cosmașcu, A. Knoch, A. Văduva, A. Pop, *Revue de Phys.*, 24, 10, 1979.
2. A. Cosmașcu, G. Popov, A. Knoch, *Revue de Phys.*, 25, 2, 1980.
3. A. Popov, A. Cosmașcu, M. Bănuș, *Revue de Phys.*, 27, 11, 2, 1981.
4. A. Knoch, A. Knoch, A. Knoch, G. Zărnescu, *Opt. Eng.*, 19, 1, 1981.

Color Filter With High Contrast in Blue Range of Spectra

In the electrostatic mixture (EEM) - C₁C₂ (85:15%) two weighted derivatives of two phenolic azoxi compounds have been synthesized. It was obtained a color filter with very high contrast in blue range of spectra under d.c. electric field.

**COMPOZIȚII ȘI PARTICULARITĂȚI TEHNOLOGICE ALE
FABRICĂRII CIMENTULUI PORTLAND PENTRU SONDE DE MARE
ADÎNCIME. INFLUENȚA TEMPERATURILOR ȘI PRESIUNILOR
RIDICATE ASUPRA COMPORTĂRII LA ÎNTĂRIRE A CIMENTULUI
PORTLAND**

Partea a II-a. Investigații de laborator

I. TEOREANU, CECILIA HRITCU *

În lucrarea de față se face, pornind de la informații de literatură și cercetări proprii anterioare, o amplă prezentare și interpretare a investigațiilor de laborator și industriale realizate în vederea obținerii de cimenturi tip portland pentru sonde de mare adîncime. Se prezintă particularitățile compoziționale și tehnologice ale fabricării unor astfel de cimenturi.

1. În scopul realizării condițiilor menționate în partea I-a, s-a explorat domeniul de compoziție feritbelitic al clincherului portland, urmărindu-se stabilirea de relații între compoziția potențială a clincherului din acest domeniu și proprietățile reologice ale pastei de ciment corespunzătoare.

Într-o primă etapă [1, 2], s-au experimentat 8 clinchere (notate 1—8) situate într-o arie mai largă de compoziții (tabel 1). Aceste compoziții s-au caracterizat prin conținuturi reduse și variate de C_3S (între 14,8 și 19,9%), prin suma silicaților cuprinsă între 78,4 și 80,5%, precum și printr-un conținut redus de C_3A (de la 4,5% în jos) și apoi înlocuirea acestuia prin conținuturi crescînde (1—9,6%) de C_2F (în soluție solidă cu compusul C_4AF).

Pe baza rezultatelor obținute, într-o a doua etapă [3, 4], s-a urmărit delimitarea mai precisă a domeniului în care s-ar putea situa clincherele corespunzătoare pentru cimenturile de sondă de mare adîncime. În acest scop au fost luate în studiu alte 8 compoziții de clincher din același domeniu feroportland belitic, dar lipsite complet de aluminat tricalcic și cu conținutul maxim în C_2F mai redus (notate 9—16). În cazul primelor 6 compo-

Manuscris primit la data de 27 mai 1981

* Prof. dr. ing. Catedra Chimia și tehnologia silicaților; Dr. ing.

ziții din această etapă (9—14), s-a variat conținutul de ferit dicalcic de la 0 la 5, 1, conținutul de feritaluminat tetracalcic descrescând în mod corespunzător, iar conținutul celorlalți constituenți fiind aproximativ constant (tabel 1). Ultimele două compoziții studiate (15 și 16) au derivat din compozițiile 10 și 13 ($C_2F = 1,1$ și respectiv $4,1\%$), la care s-a mărit cu aproximativ 10% conținutul de silicat tricalcic în dauna silicatuluidicalcic.

Materiile prime folosite la prepararea celor 16 clinchere de laborator au fost calcarul și loessul de Cernavodă, corectate cu diatomit de Pătirlagele și cenușă de pirită de la Năvodari.

Analiza chimică a materiilor prime este redată în tabelul 2.

Tabelul 1

Cimentul		C_2S [%]	C_3S [%]	C_3A [%]	C_4AF [%]	C_2F [%]	M_{Si}	M_{Al}	S_K
Etapa 1-ii	1	15,6	62,8	4,5	13,1	—	2,98	1,03	0,765
	2	17,4	61,5	1,5	16,1	—	2,83	0,74	0,757
	3	19,9	60,3	—	16,8	1,0	2,72	0,58	0,760
	4	17,6	61,8	—	16,0	1,3	2,80	0,56	0,753
	5	21,0	59,4	—	14,0	3,6	2,71	0,44	0,763
	6	14,8	65,1	—	13,0	4,7	2,71	0,39	0,743
	7	19,0	60,5	—	11,8	6,6	2,58	0,32	0,760
	8	17,2	63,3	—	8,9	9,6	2,53	0,22	0,751
Etapa a 2-a	9	18,1	60,5	0,2	18,2	—	2,61	0,65	0,757
	10	19,6	58,9	—	16,7	1,1	2,81	0,57	0,850
	11	17,2	60,9	—	15,6	2,7	2,53	0,49	0,756
	12	17,1	61,4	—	14,6	3,5	2,61	0,45	0,749
	13	17,8	61,0	—	13,9	4,1	2,62	0,42	0,755
	14	15,2	64,1	—	13,1	5,1	2,62	0,38	0,746
	15	26,7	50,8	—	17,5	1,8	2,35	0,54	0,789
	16	29,3	49,7	—	13,7	4,4	2,51	0,41	0,787

Tabelul 2

Caracteristici de compoziție și modulare	Calcar Fieni	Loess Cernavodă	Diatomit Pătirlagele	Cenușă de pirită Năvodari	Nisip Văleni
P.C., %	43,5	9,0	—	—	0,1
SiO_2 , %	0,6	61,0	92,4	9,9	99,0
Al_2O_3 , %	0,4	11,7	3,6	3,0	0,4
Fe_2O_3 , %	0,3	4,1	1,3	74,8	0,1
TiO_2 , %	—	0,6	0,3	—	0,1
CaO , %	54,6	7,2	1,6	2,0	0,1
MgO , %	0,2	3,0	0,2	0,1	—
Na_2O , %	—	1,4	0,1	—	—
K_2O , %	—	1,7	0,5	—	0,1
SO_3 , %	—	1,0	—	3,8	—
S sulfuri, %	—	—	—	7,5	—
ZnO , %	—	—	—	2,6	—
Total	99,6	100,7	100,0	—	99,9
M_{Si}	0,74	3,86	18,77	0,13	—
M_{Al}	1,31	2,82	2,77	0,04	—

Finețea de măcinare a făinii brute a fost corespunzătoare unui reziduu de 5% pe sita 009.¹

Clincherizarea făinii brute brichetate s-a executat într-un cuptor cameră. În general, clincherizarea și răcirea s-au făcut în condiții de similitudine cu operațiile industriale. Schema de încălzire a fost următoarea:

intervalul de temperaturi	intervalul de timp
25°—1250°C	3 $\frac{1}{2}$ h
1250°C—temp. de regim	1 $\frac{1}{2}$ h
temp. de regim	3/4 h

Temperatura de clincherizare (de regim) a variat, după compoziția clincherului, de la 1435°C la 1495°C.

Răcirea clincherului s-a efectuat cu o viteză de răcire de aproximativ 12°C/minut, pe durata de 15 minute, timp în care gura cuptorului a stat închisă, cu focul stins. Apoi cuptorul a fost deschis și brichetele au fost scoase într-o incintă de tablă.

În paralel cu cercetarea domeniului de compoziție, s-a investigat, de asemenea, influența condițiilor de clincherizare și a modului de răcire a clincherului asupra comportării cimenturilor de sondă (pe compoziția 5).

S-a redus, astfel, durata palierului la 30 și 15 minute, în baza unor ipoteze rezultate din constatările făcute cu prilejul examinării unor loturi industriale de clincher obținute anterior, și anume că timpul de îngroșare al pastelor de ciment provenit prin măcinarea clincherului industrial a fost sistematic mai lung decât cel obținut la cimenturile din clinchere de laborator de compoziție corespunzătoare. Pornind de la această constatare, s-a presupus că, spre deosebire de clincherizarea de laborator, la clincherizarea industrială intensitatea legării oxidului de calciu care saturează silicatul dicalcic la silicat tricalcic este mai slabă. Labilitatea legăturii moleculei de oxid de calciu poate avea ca efect creșterea valorii pH-ului în stadiul inițial al hidratării și astfel hidratarea aluminatului tricalcic să fie frînată în această perioadă.

S-a efectuat, totodată, o răcire mai lentă, cu o viteză de aproximativ 12°C/minut, pe o durată de 30 minute, cum și o răcire rapidă, cu aer, prin scoaterea brichetelor din cuptor imediat după stingerea focului. Modificarea condițiilor de răcire a avut drept scop, de asemenea, obținerea unei paste de ciment cu timp de îngroșare lung. S-a considerat astfel că, prin efectuarea unei răciri mai lente, este favorizată formarea cristalelor de silicați cu dimensiuni ceva mai mari, ceea ce conferă clincherului o viteză de transformare mai mică, în procesul de hidratare-hidroliză.

Totodată, s-a avut în vedere faptul că, prin efectuarea unei răciri rapide, în baza informațiilor din literatură [5], este favorizată trecerea cvasi-integrală a C₃A în fază vitroasă, formă în care este mai puțin reactiv în raport cu apa (diminuând astfel și reactivitatea cimentului).

Clincherele de laborator (1—16), cu adaos de 4% ghips (apă de constituție 20,0%, CaO = 32,7%, SO₃ = 43,4%), au fost măcinate într-o moară de laborator (Ø = 52 cm, L = 31 cm; corpuri de măcinare pentru 5 kg. ciment: 26,7 kg. bile cu Ø = 75—65 mm, 13,3 kg. corpuri cu Ø = 65—55 mm, 10,0 kg. corpuri cu Ø = 55—45 mm, total 49,9 kg. bile și respectiv biconuri) pînă la suprafața specifică determinată prin metoda permea-

bilității (Blaine) de 2080 cm²/g, ca valoare medie pentru cimenturile 1—8 și de 2040 cm²/g — valoare medie pentru cimenturile 9—16 (tabel 3).

Clincherele 1—8 au fost măcinate, de asemenea, cu adaos de 30% nisip cuarțos de Văleni (cimenturile respectiv au fost notate 1N—8N). Pe cimenturile 9—16 s-a determinat, în același timp, și suprafața specifică prin metoda adsorbției de azot (BET) și granulometria cu separatorul de aer tip Alpine, precum și cu site pentru fracțiuni granulometrice mai mari de 60 μm (tab. 3).

Tabelul 3

Valori (pentru cimenturile 9—16)	Suprafața specifică, [cm ² /g]		Compoziție granulometrică, [%]:							
	Blaine	BET	0—12 μm	12—19 μm	19—30 μm	30—45 μm	45—60 μm	60—90 μm	90—200 μm	+200 μm
medie	2040	9350	24,7	9,0	11,6	16,3	14,0	15,6	8,1	0,4
Abaterea medie pătratică	±51,4	±700	±3,2	±2,7	±1,1	±0,6	±2,4	±1,4	±2,0	±0,1

Pe pastele de ciment s-au efectuat determinări de timp de îngroșare și de rezistențe mecanice, caracteristici de bază ale cimenturilor de sondă.

Determinările de timp de îngroșare s-au executat cu consistometrul pentru temperaturi și presiuni ridicate (fig. 1); în condițiile menționate în partea I-a.

Rezistențele mecanice s-au determinat pe corpuri de probă, păstrate — în lipsa unei autoclave speciale — în autoclava consistometrului (condiții de regim 160°C și 210 at).

Probe de ciment hidratat, scoase din consistometru la atingerea unei consistențe a pastei de 100 u.c. sau pe parcursul măsurărilor de consistență, au fost supuse analizelor difractometrice și termodiferențiale, cum și determinărilor de apă legată și de suprafață specifică BET.

Analiza difractometrică a fost efectuată cu ajutorul unui aparat tip URS 50 (tub cu anticatod de cupru, 35 kV și 6 mA).

Analiza termodiferențială s-a executat cu un derivatograf tip MOM-RPU (cuptor de 1000°C — viteza de încălzire: 10°/min.).

Apa legată a fost determinată după metoda Butt [6], prin calcinare 2 ore la 1000°C a materialului uscat în prealabil la 105°C și cântărirea probei înainte și după calcinare (pierderea de greutate reprezintă apa legată).

Suprafața specifică BET a fost măsurată prin adsorbție de azot lichid cu ajutorul aparatului Areameter-Ströhlein.

2. Rezultatele determinărilor de timp de îngroșare sînt înscrise în tabelul 4. Aceste rezultate departajează cimenturile examinate în 3 grupe.

a. Într-o primă grupă sînt cuprinse cimenturi cu valori mici ale timpului de îngroșare: 50,5—70 minute (cimenturile 1—4). Clincherele corespunzătoare acestor cimenturi se caracterizează prin prezența aluminatului

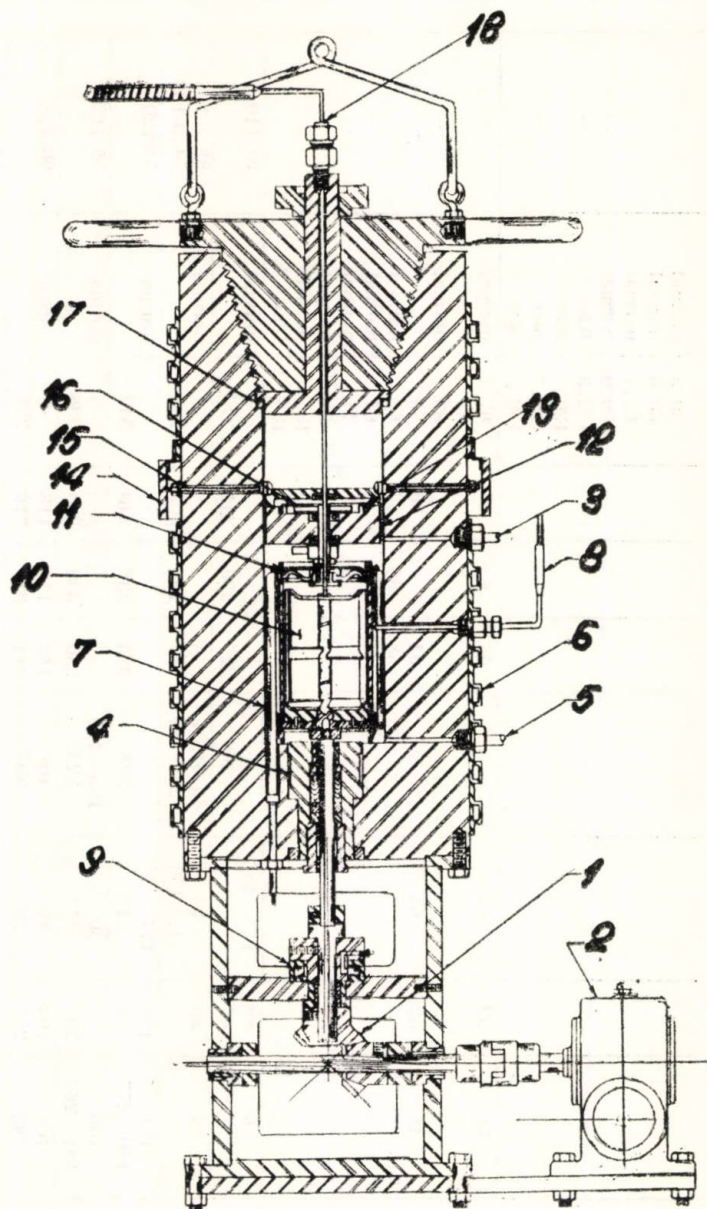


Fig. 1. Consistometru pentru temperaturi și presiuni ridicate 1 — roată dințată conică, de transmisie; 2 — reductor de turații; 3 — lagăr axial; 4 — garnituri de etanșare; 5 — admisia uleiului sub presiune; 6 — manta de răcire cu apă a autoclavei; 7 — rezistențe electrice tubulare, pentru încălzire; 8 — termocuple pentru autoclavă; 9 — admisia aerului sub presiune; 10 — celula completă pentru pasta de ciment; 11 — membrană din cauciuc a celulei; 12 — suportul potențiometrului; 13 — potențiometrul; 14 — ecran de protecție; 15 — contactori electrici aciformi; 16 — arc de torziune; 17 — garnitură inelară pentru etanșarea autoclavei; 18 — termocuplu pentru celula cu pastă

Tabelul 4

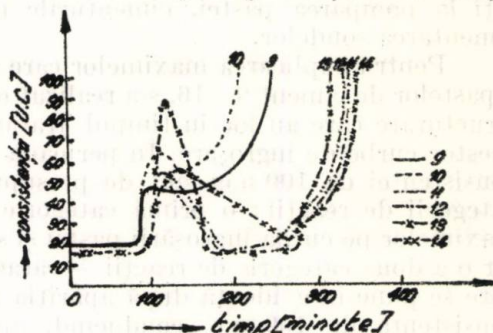
Cimentul		S.sp. Blaine, [cm ² /g.]	Timpul [min.] corespunzător realizării unei consistențe, în [U.C.], de :								Aspectul probei, sfârșit determ.	Maxime pe curba îngroșării pastei [U.C./min.]
			30	40	50	60	70	80	90	100		
Etapa I-a	1	2100								50,5	normal	—
	2	2070								60,0	normal	—
	3	2040								62,4	normal	—
	4	2040								70,0	normal	—
	5	2080								132,5	b loc *	—
	6	2010								120	bloc	—
	7	2100								195,7	bloc	—
	8	2200								150	bloc	—
	1 N	2100	51	52	62		64	65	67	67,2	normal	—
	2 N	—								55		
	3 N	2010	48	63	63		64		66	83	normal	—
		1980					58	65	66	66		
	4 N	2110								66	normal	—
	5 N	2150								67	normal	—
	6 N	2010								74	normal	—
	7 N	2250								67	normal	—
	8 N	2040								165	normal	—
Etapa a II-a	9		86	89 186	110—157	209	227	236	241	247	normal	51/110
	10		84	88	93 54,3/133	63,5/104 125—161	187	195	203	207	normal	63,5/104 54,3/133
	11		101 180—277	105 304	117—120 319	328	335	338	340	342	normal	51/120
	12		100 184—268	295	50—55 312	103—110 323	330	332	335	336	normal	55/110
	13		101 282	103 295	105 305	108 307	111 314	115 317	118 319	321	normal	90/118
	14		99 265—280	101 311	118 324	130 333	340	343	345	346	normal	57/118
	15		77	79	82	85 124	125	100 127	196	201	normal	78/120

* Indică formarea unei mase compacte în jurul agitatorului și care nu aderă la pereții celulei.

tricalcic (4,5 și 1,5%) sau prin prezența feritului dicalcic în cantitate mică (până la 1,3%).

b. *Dintr-o a doua grupă fac parte cimenturi cu valori mai mari ale timpului de îngroșare:* de exemplu 195 minute pentru 100 u.c. și 180 minute pentru 30 u.c. (cimenturile 5–8); clincherele din care s-au preparat cimenturile respective s-au caracterizat prin prezența unor conți-

Fig. 2. Curbe de îngroșare ale cimenturilor preparate din clincherele (9–14) — schema 9API.



nături moderate sau relativ ridicate de C_2F (3,6–9,1%) și, evident, lipsite de C_3A . La scoaterea din consistometru, pastele respective s-au prezentate însă ca o masă compactă în jurul agitatorului, formînd un bloc fie numai în jumătatea superioară a celulei, fie pe toată înălțimea acesteia și neaderînd la pereți. S-a atribuit apariția acestui fenomen compoziției fazale a cimentului, bogată în silicat dicalcic și ferit dicalcic. Acești constituenți, după cum este cunoscut, au aptitudine mică la măcinare și din această cauză se concentrează în partea grosieră a cimentului. În timpul rotirii celulei cu pastă, datorită forțelor gravitaționale și centrifuge, partea grosieră din ciment se plasează în partea inferioară și pe pereții laterali ai celulei; pasta din partea superioară a celulei și din jurul axului agi-

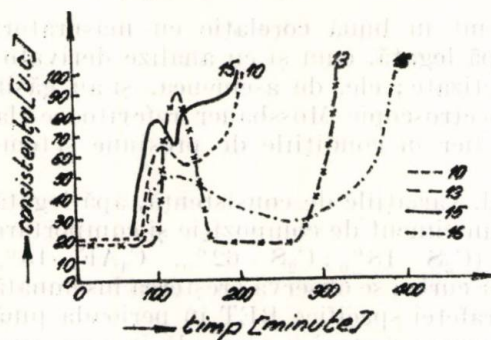


Fig. 3. Curbe de îngroșare ale cimenturilor preparate din clincherele (10, 13, 15, 16) — schema 9API

tatorului se îmbogățește în particule mai fine, mai bogate în silicat tricalcic și deci mai reactive. În această situație, procesul de hidratare-hidroliză se desfășoară mai intens în perioada inițială, la partea superioară a celulei și în jurul axului agitatorului, unde începe cu precădere, întărirea pastei.

c. *Ultima grupă cuprinde cimenturile pentru care curbele de îngroșare au prezentat maxime situate în intervalul 70–160 minute* (cimenturile 9–16 fig. 2 și 3). Clincherele din care s-au preparat cimenturile respective

se caracterizează prin conținuturi de C_2F mici sau relativ moderate (sub 5,1%). Cele mai mari maxime le-au prezentat cimenturile 13 și 15 (78—90 u.c.), iar cele mai mici cimenturile 11, 12, 14 (51—57 u.c.). Aceste maxime, evidențiate pe curba îngroșării, ilustrează creșterea rapidă a consistenței pastei peste limita de pompare (30—40 u.c.), fapt care, deși urmat de creșterea fluidității uneori chiar până la valoarea inițială, produce dificultăți la pomparea pastei, cimenturile respective neputând fi folosite la cimentarea sondelor.

Pentru explicarea maximelor care au apărut pe curbele de îngroșare a pastelor de ciment 9—16, s-a realizat o analiză a proceselor de hidratare-structurare care au loc în timpul tratamentului și care determină alura acestor curbe de îngroșare. În perioada îngroșării pastei până la atingerea consistenței de 100 u.c. sint de presupus, din rezultatele obținute, două categorii de reacții: o primă categorie se evidențiază în cazul apariției maximelor pe curba îngroșării pastei și se caracterizează prin viteză mare, iar o a doua categorie de reacții — caracterizate printr-o viteză mai mică, care se pune în evidență după apariția maximumului până cînd pasta atinge consistența de 100 u.c. conducînd, apoi la dezvoltarea structurii de rezistență a pietrei de ciment. Reacțiile din prima categorie au fost considerate ca fiind reacții de hidratare a fazelor cu aluminiu și fier, iar cele din a 2-a categorie — ca reacții de formare a hidrosilicaților. Concluziile menționate au fost stabilite pe baza rezultatelor obținute, îndeosebi, prin investigații difractometrice cu raze X — fig. 4—6. Examinarea difractogramei din fig. 4 efectuată pe o probă corespunzătoare cimentului 12 prelevată în momentul de maximum al consistenței pastei — arată, într-adevăr, hidratarea în relativ mică măsură a silicaților de calciu. Interferențele caracteristice $Ca(OH)_2$, bine dezvoltate, evidențiate în figura 5 și 6 pentru probe prelevate la sfîrșitul determinării timpului de îngroșare, ilustrează hidratarea-hidroliza importantă a silicatului tricalcic, îndeosebi.

Observațiile difractometrice sint în bună corelație cu măsurători de suprafață specifică BET și de apă legată, cum și cu analize derivatografice efectuate pe cimenturi sintetizate; ele, de asemenea, și-au găsit confirmarea în rezultatele de spectroscopie Mössbauer referitoare la hidratarea-hidroliza compuşilor cu fier în condițiile de presiune și temperatură ridicată (v. [7—9]).

În fig. 7 sint redade, în paralel, variațiile de consistență, apă legată și suprafață specifică BET, pentru un ciment de compoziție și comportare asemănătoare cimenturilor 9—16 (C_3S —18%; C_2S —62%, C_4AF —15% și C_2F —2%). Din examinarea acestor curbe, se observă creșterea însemnată a proporției de apă legată și a suprafeței specifice BET în perioada pînă la atingerea consistenței maxime; urmează apoi o perioadă în care proporția de apă legată crește nesemnificativ, iar suprafața specifică BET scade, paralel cu scăderea consistenței pastei; odată cu creșterea, în continuare, mai importantă, a proporției de apă legată, se constată și creșterea suprafeței specifice BET și a consistenței pastei.

Creșterea importantă a cantității de apă legată ca și a suprafeței specifice BET, în perioada de creștere a consistenței pastei pînă la valoarea maximă (partea ascendentă a curbelor din fig. 7), poate fi atribuită formării produşilor de tip gelic ($Fe_2O_3 \cdot n H_2O$ și $C_4(AF)H_{19}$ -hexagonali). Des-

cubici, cristalini, ambele procese avînd ca efect fluidificarea pastei de ciment.

Creșterea ulterioară a consistenței pastei de ciment trebuie corelată de hidratarea-hidroliza importantă a silicaților de calciu, a silicatului tri-

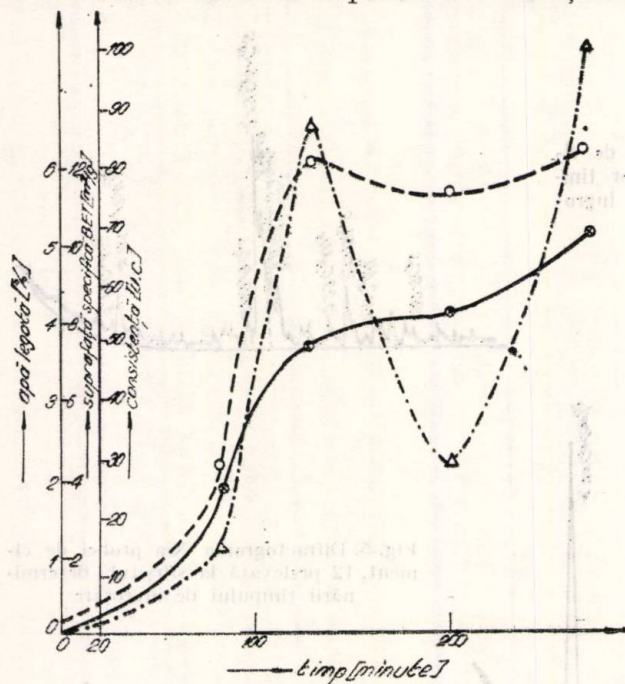


Fig. 7. Curba de variație a consistenței pastei (Δ) a proporției de apă legată ($\odot$) și a suprafeței specifice BET ($\odot$) a produsilor de hidratare ai unui ciment de sondă ferit belitic

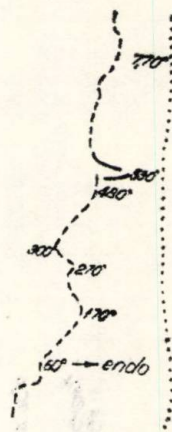


Fig. 8. Curba ATD a probei de ciment 12, prelevată la sfîrșitul determinării timpului de îngroșare

calcie în particular, cu formare de hidrosilicați de calciu cu structură inițială glică.

Curba ATD (fig. 8) a cimentului 12 hidratat, efectuată pentru proba prelevată la finalul determinării de timp de îngroșare, prin efectele endotermice mai importante, cu maxime la 170° , 270°C și 530°C , care au fost semnalate și pe curbele ATD ale constituenților puri hidratați (silicați și cu fier), indică prezența hidroformațiilor asemănătoare celor rezultate la hidratarea acestor compuși în condiții de temperatură ridicată [9], evidențiind prezența importantă mai ales a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și a hidrocompușilor aluminat-feritici cubici (în concordanță cu cele arătate mai sus, ca rezultat al altor determinări).

Separarea celor două grupe de reacții și concretizarea acestei comportări prin apariția maximelor pe curbele de îngroșare, a fost atribuită dezomogenizării — mai intense în cazul clincherelor de laborator — a compoziției fazale și a structurii clincherului ca urmare a termodifuziei ionilor de Fe^{3+} și Ca^{2+} (acești ioni se caracterizează prin numere de transport

mai ridicate decât alți cationi caracteristici clincherului [11]). Se deduce de aici, în primul rând, importanța realizării unei proporții corecte de ferit dicalcic în clincherul pentru cimenturi de sonde de mare adâncime.

Observațiile microscopice vin să sprijine ipoteza prezentată mai sus. În clincherele de laborator, s-a semnalat forma parțial degradată și fisu-

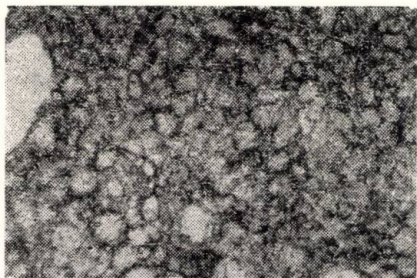


Fig. 9. Microfotografia clincherului 9 de laborator (cristale de belit degradate) — nicoli încrucișați, X900.



Fig. 10. Microfotografia clincherului 13 de laborator (cuihuri de alit) — nicoli paraleli, X900

rată a cristalelor de belit și prezența aglomerărilor de alit în formă de cuihuri. Alitul a prezentat frecvent structură de dezamestec, ilustrată prin aspectul brăzdat cu concrețiuni fine (fig. 9 și 10).

3. Deosebirea de comportare a cimenturilor studiate, în ceea ce privește alura curbelor de îngroșare, poate avea drept cauză (așa cum s-a presupus și ca ipoteză de lucru) și gradul de cristalinitate diferit al clincherelor, datorită unor condiții de clincherizare și de răcire care nu au putut fi păstrate identice în toate cazurile. Examinarea în paralel a difractogramelor și a curbelor de îngroșare arată că cimenturile provenite din clinchere cu o cristalinitate mai avansată a fazelor cu fier și aluminiu (clincherele 12, 14 și 16) au prezentat maximele cele mai mici pe curba îngroșării. Pentru exemplificare se compară difractograma din fig. 11 a cimentului anhidru provenit din clincherul 13 cu difractograma din fig. 12 a cimentului anhidru obținut din clincherul 12.

Analizând rezultatele privitoare la timpul de îngroșare se constată, totodată, că cimenturile 3 și 4 sau 5 și 6 pe de o parte și cimenturile 9 și 10 și respectiv 12, 13 și 14, pe de altă parte, asemănătoare din punct de vedere al compoziției fazale potențiale, dar care au fost preparate în două etape diferite, însă în condiții practic identice, s-au comportat diferit la determinarea timpului de îngroșare. Cimenturile 3 și 4 au avut timpi de îngroșare scurți (62, 4 și 70 minute), curba îngroșării și aspectul probei la finalul determinării fiind normal, pe când cimenturile 9 și 10 au avut timpi de îngroșare lungi (247 și 207 minute) și au prezentat maxime pe curba îngroșării. În mod similar, în condițiile determinării timpului de îngroșare, paste preparate din cimenturile 5 și 6 s-au întărit compact, formînd bloc în jurul agitatorului pe când cimenturile 12—14 au prezentat maxime pe curba îngroșării. Comportarea diferită menționată dovedește ușurința cu care clincherele din acest domeniu de compoziție, bogate în compuși cu fier, se pot dezomogeniza, în condițiile clincherizării lor în cuptorul cameră, de laborator.

Cimenturile măcinate cu adaos de 30 % nisip cuarțos au prezentat, de asemenea, timpi de îngroșare scurți (1N—6N), fiind, în general, numai cu puțin mai mari decât cei ai cimenturilor corespunzătoare fără nisip (provenite numai din clincher și ghips). A făcut excepție cimentul 7N la care conținutul de C_2F din clincherul respectiv a fost 6,6 % și cu care s-a

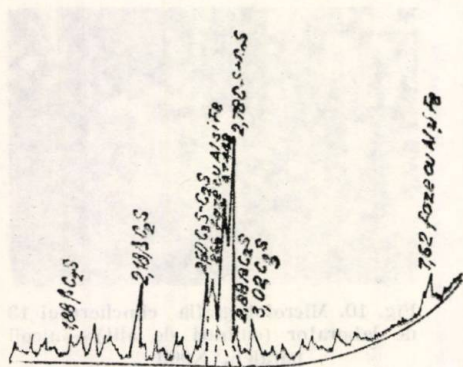


Fig. 11. Difractograma X a cimentului anhidru 13.

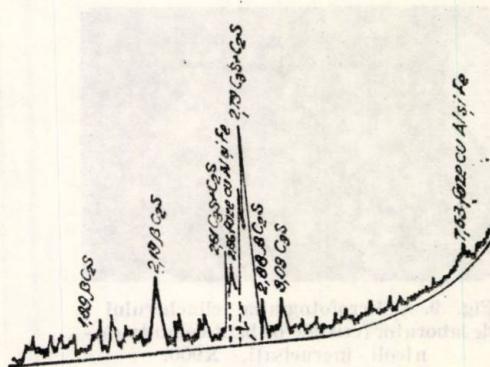


Fig. 12. Difractograma X a cimentului anhidru 12

obținut timpul de îngroșare de 165 minute, valoare mai apropiată de condiția cerută (190 minute). Creșterea timpului de îngroșare se datorește probabil, faptului că nisipul cuarțos, în prima perioadă de întărire, la temperaturi mai mici, se comportă ca un diluant [12]. La conținuturi mai mari de C_2F (9,6 %) pasta de ciment (chiar măcinat cu adaos de 30 % nisip) a format bloc în jurul agitatorului.

Rezultatele determinărilor de timp de îngroșare, obținute cu cimente provenite din clinchere de laborator, au condus la alegerea, pentru clincherul loturilor industriale, a unei compoziții caracterizate printr-un conținut de C_2F de 2—3 %.

Valorile medii ale rezistențelor mecanice la compresiune, la 8 ore (160°C și 210 at), determinate pe cimenturile 9—16 au fost de 33,8 daN/cm² — la cimenturile 9—14, obținute din clinchere cu conținut redus de C_3S și 73,0 daN/cm² — la cimenturile 15—16, obținute din clinchere al căror conținut în C_3S a fost cu aproximativ 10 % mai mare decât la clincherele 9—14. Valorile rezistențelor mecanice satisfac cerințele impuse cimentului pentru sonde de mare adâncime (5 000 m).

Pe baza rezultatelor prezentate în lucrarea de față, au fost, de asemenea, inițiate, în continuare, cercetări de laborator în vederea obținerii de lianți constituiți din clincher superbeltic (peste 85 % C_2S), în amestec cu var și nisip cuarțos și destinat cimentării sondelor mai mari de 5 000 m. Clincherul superbeltic măcinat cu adaos de 40 % nisip, la suprafața specifică (Blaine) de 2070 mc²/g și testat în consistometru, pe pastă cu raportul apă/ciment = 0,5, în condiții de 145°C și 1050 at, a avut consistență mai mică de 30 u.c. un timp mai lung de 200 min., dar la scoaterea din aparat, aspectul probei a fost sfărâmișos datorită, pare-se, existenței

$\gamma - C_2S$. În consecință, se impune utilizarea unui stabilizator adecvat în fabricația clincherului superbelitic (s-au folosit, în acest sens, cu bune rezultate, adaosuri de apatită).

BIBLIOGRAFIE

1. Tiței, O., Hriscu, C. ș.a. „Noi tipuri de cimenturi de sonde pentru temperaturi și presiuni mari”. Sesiunea de comunicări ICPMC (1969)
2. Tiței, C., Hriscu, C. ș.a., „Cimenturi de sonde. Îmbunătățirea calității tipurilor fabricate în țară și cercetarea de noi tipuri pentru adâncimile de forare în perspectivă”. Referat ICMC (1969)
3. Hriscu, C., Onea, I. ș.a., Idem (2), Referat ICMC (1971)
4. Teoreanu, I., Hriscu, C. ș.a., Materiale de construcții 3 (3), 129—133 (1973)
5. Lerch, W. citat în Taylor, H.F.W. „The chemistry of cements” cap. „Hydration of cement” Copeland, I.E. și Kantro, D.L. Londra (1964)
6. Bull, Iu. M., „Praktikum po tehnologii biajușcih veșcestv” Gosstroizdat, Moscova (1953)
7. Teoreanu, I., Filoti, G., Hriscu, C. ș.a., Il Cemento 76 (1), 19—28 (1979)
8. Teoreanu, I., Hriscu, C., „Particularități compoziționale și cinetice la întărirea în condiții variate de temperatură și presiune a compuşilor minerali cu conținut de Fe_2O_3 ai clincherului de ciment portland”, „Memoriile secțiilor științifice”, Academia R.S. România, Tom 3, nr. 1, 1980.
9. Hriscu, C., „Procesul de întărire a cimenturilor de sondă, Raportul dintre compoziția mineralogică și condițiile de mediu de întărire”. Teză de doctorat. București (1979)
10. Böhm, H., Zeitung Anorg. Chem. 149—203 (1925), citat în: „Nouveau traité de chimie minérale”. P. Pascal, vol. VII, fascicola 1 (1967)
11. Budnicov, P. P. ș.a., Cement-Wapno-Gips. 17/25 (5), 123—135 (1962)
12. Teoreanu, I., „Bazele tehnologiei lianților”, București, Ed. Tehnică (1975)

Compositions and Technological Characteristics of the Portland Cement Manufacturing for Deep-Well Drilling Plant. The Influence of High Temperatures and Pressures on the Portland Cement Hardening Behaviour

In this paper, starting from the technical information of the art and the proper previous researches the authors make an ample presentation and interpretation of the laboratory and industrial investigations carried out in view of obtaining Portland cement for deep-well drilling plant.

The compositions and technological characteristics of such cement manufacturing are also presented.

PRODUSE PENTRU DEGRESAREA-DECAPAREA PIESELOR DE ALUMINIU PLACAT SAU SINTERIZAT

RODICA CĂTUNEANU, LIGIA STOICA, CORNELIA BEJAN, ILEANA NICULESCU,
FLORINA GRIGORESCU, SILVIA COBUZNEANU *

Depunerile catodice fiind fenomene asemănătoare cristalizării, există o analogie între acestea, de aceea o bună depunere este condiționată de o prelucrare deosebită a suprafeței suportului. În articol se dau rezultatele cercetărilor întreprinse pentru realizarea unui produs adecvat pentru degresarea-decaparea cuzinetelor placați cu aluminiu în vederea depunerii unui strat de antifricțiune Pb-Sn-Cu. Se studiază influența agenților de suprafață, asupra tensiunii superficiale a soluțiilor de degresare-decapare preparate cu produsul studiat, ca și influența naturii agentului de suprafață.

Natura și forma depozitelor metalice depinde de natura metalului și condițiile de electroliză [12].

Studiile întreprinse asupra mecanismului depunerilor metalice arată o similitudine perfectă între acesta și mecanismul cristalizării obișnuite și anume acesta constând din două procese simultane: apariția germenilor cristalini și mărirea germenilor cristalini. În acest caz lucrul cheltuit pentru apariția unui germen cristalin este:

$$A = -\frac{1}{3} \sigma_i S_i$$

unde

σ_i = tensiunea superficială

S_i = suprafața feței cristalului

Din relație se observă că lucrul mecanic este mai mic cînd noua fază apare pe suprafața de separație existentă și cînd tensiunea superficială la limita dintre faza existentă și cea nou formată este mic. În consecință realizarea unui depozit metalic aderent, cu proprietăți deosebite impune ca suprafața suportului metalic să aibă o prelucrare corespunzătoare, așa fel încît lucrul mecanic de formare a germenilor cristalini să fie minim.

Manuscris primit la data de 27 martie 1981

* Șef lucrări, dr. ing.; Șef lucrări dr. ing.; Prof. dr. ing.; Conf. dr. ing., Catedra Chimie anorganică; Ing.; Ing., CİROA — „Rulmentul” Brașov

Prelucrarea suprafețelor metalice prin operația de degresare-decapare se realizează în general cu soluții de hidroxizi alcalini, cu solvenți organici, sau soluții alcaline slabe, compuse din săruri cu hidroliză alcalină (carbonați, fosfați, silicați etc.) [13].

În cazul depunerii unui aliaj ternar Cu-Sn-Pb pe euzineți cu suport de aluminiu se va utiliza o soluție alcalină pentru a obține o suprafață cu posibilități multiple de formare a centrelor cristaline și a obține în același timp și o bună degresare.

Literatura [3, 4] recomandă utilizarea unor băi alcaline cu conținut variabil de hidroxizi, carbonați, fosfați și cianuri, fiecare din componenți având rol bine definit (saponificare și emulsionarea grăsimilor, interacție chimică cu suportul etc.).

Acțiune mai eficace de degresare-decapare, prezintă soluțiile alcaline ce conțin și agenți de suprafață, substanțe ce au rol complex de degresare, emulsionare și scădere a tensiunii superficiale.

Ținând cont de toate aceste considerente s-au întreprins o serie de cercetări axate pe realizarea unei băi alcaline cu conținut principal în NaOH în amestec cu Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 și agenți de suprafață. Ca agenți activi de suprafață s-au utilizat substanțe din această clasă de tip anionic, cationic și neionic.

În tabelul 1 sînt redată cîteva din compozițiile studiate. (Tabel. 1).

Tabelul 1

Compoziția degresant-decapantului alcalin

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
NaOH(%)	38	20	50	46	46	50	50	50	50	50	50	50
Na_2CO_3 (%)	40	50	33	37	30	33	33	33	33	33	33	33
Na_3PO_4 (%)	1,7	15,5	12,5	12	19	12,5	12,5	12,5	12,5	12,4	12,4	12,4
NaCN(%)	6,5	4	4,5			4,4	4,4	4,4	4,4	4,5	4,5	4,5
Subst. superficială activă anionică (%)	—	—	—	—	—	0,04	—	—	0,01	0,02	0,06	0,1
Idem cationică (%)	—	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	—
Idem neionică (%)	—	—	—	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—

În urma experimentărilor întreprinse, cele mai bune rezultate s-au obținut cu proba notată cu 3 în tabelul 1. La această probă s-a studiat, influența naturii substanței superficiale active asupra eficacității degresării-decapării.

În tabelele 3 și 4 se indică valorile tensiunii superficiale ale soluțiilor de degresare-decapare în funcție de conținutul în agent activ de suprafață și de temperatură.

Tabelul 2

Constantele apei funcție de temperatură

T (C°)	d ₀ (g/cm ³)	τ ₀ (dyne/cm ²)	n ₀ (nr. picături)
20	0,9982	73	43,5
30	0,9957	70	45
40	0,9924	67	47,5
0	0,9881	64	50,5

În tabelul 2 se indică constantele apei funcție de temperatură, constante ce sînt utilizate la determinarea tensiunii superficiale a soluțiilor.

Tabelul 3

Variația cu temperatura și concentrația în substanța tensioactivă (Dero)

Proba (1)	T(C°) (2)	n (3)	d (g/cm ³) (4)	τ (dyne/cm ²) (5)	Obs. (6)
9	20	79	1,1554	46,526	
9	40	89	1,1352	40,904	
9	50	91,4	1,1342	40,585	
10	20	88	1,1524	41,659	Rezultate practice foarte bune la tem- peratura de 40°C
10	40	95	1,1505	38,823	
10	60	98,3	1,1209	37,297	
11	20	90	1,1508	36,979	
11	40	102	1,1608	36,634	
11	60	107	1,1652	35,485	
12	20	103	1,1502	35,525	
12	40	107,5	1,1488	34,270	
12	60	116	1,1399	32,142	

Tensiunea superficială se determină practic prin metoda stalagmo-metrică, calculul făcîndu-se cu ajutorul relației:

$$\sigma = \frac{n_0}{n} \frac{d}{d_0} \sigma_0 \quad (2)$$

unde

σ — tensiunea superficială a soluției dyne · cm⁻²

σ₀ = tensiunea superficială a apei dyne · cm⁻²

(la 20° σ₀ = 73 dyne · cm⁻²: pentru fiecare grad în plus σ₀ scade cu 0,3)

n_0 = numărul de picături de apă

n = numărul de picături de soluție

d_0 = densitatea apei la 20° ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

d = densitatea soluției ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Experimentarea practică a diverselor compoziții utilizate la degresarea — decaparea cușineților, a condus la stabilirea celei mai eficace probe (proba 10 din tabelul 3).

Din tabelele 3 și 4 se constată că tensiunea superficială scade cu creșterea temperaturii și cu creșterea concentrației agentului activ de suprafață.

Tabelul 4

Variația tensiunii superficiale cu temperatura și concentrația (Lauril sulfonat de sodiu)

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
9'	20	46	1,1499	79,524	
9'	30	48	1,1482	74,676	
9'	50	50,	1,1120	72,025	
10'	20	51	1,1494	71,696	
10'	30	52	1,1480	69,928	
10'	50	56	1,1370	66,411	
11'	20	52,5	1,1477	69,545	
11'	30	53	1,1235	67,062	
11'	50	60,3	1,1145	60,355	
12'	20	54	1,1162	67,524	
12'	30	54,5	1,1368	65,988	
12'	40	68	1,1342	54,557	

Se presupune că soluția de degresare-decapare acționează asupra piesei modificându-i tensiunea superficială și suprafețele cristalelor (σ_i și S_i din relația 1). În acest caz și lucrul de formare al germenilor cristolini scade cu creșterea concentrației agentului de suprafață. Din jocul valorilor σ_i , S_i se obține valoarea minimă pentru lucru de formare a germenilor de cristalizare.

Rezultatele cele mai bune fiind obținute cu proba 10, conduc la concluzia că produsul $\sigma_i S_i$ este cel mai mic pentru concentrația în agent activ de suprafață de 0,02 %, iar la concentrații mai mari ale agentului de suprafață cu toate că σ scade, se pare că suprafața cristalelor începe să crească, în așa fel încît produsul $\sigma_i S_i$, este mai mare și deci lucrul de formare al germenilor crește și deci depunerile sînt necorespunzătoare.

De asemenea se constată că lauril-sulfonatul produce o scădere a tensiunii superficiale mult mai mică, decît alchil-aril sulfonatul de sodiu (Dero) în concordantă cu datele din literatură [9].

Rezultate identice s-au obținut și în cazul degresării-decapării cușineților cu suport de aluminiu sinterizat.

Concluzii

Cercetările întreprinse pentru realizarea unui produs eficace utilizat în procesul de pregătire a suprafeței cuzinetelor placați cu Al, în vederea depunerii unui aliaj ternar Sn-Cu-Pb au dus la concluzia că în operația cheie de degresare-decapare este indicat a se utiliza un amestec de substanțe alcaline și agenți activi de suprafață cu următoarea compoziție:

$\text{Na OH} = 60 \%$
 $\text{NaCO}_3 = 33 \%$
 $\text{NaOH} = 4,49 \%$
 $\text{Na}_3\text{PO}_4 = 12,5 \%$
 $\text{A.A.S.Na.} = 0,01 \%$

BIBLIOGRAFIE

1. Atanasiu I. A., Facke G., Electrochimie — principii teoretice, Editura Tehnică, București, 1958
2. * * * Electrochimie și electrotermie, Editura Tehnică, București, 1952
3. Lainer I. S., Kudrianfey N. T., Bazele galvanostegiei, Editura Tehnică, București, 1956.
4. Langford K. E., Analysis of electroplating and related solution, England, 1962
5. * * * Metal Guidebook Directory, for 1976
6. Oprean L., Szat L., Maltezeanu G., Îndreptar galvanotehnic, Editura Tehnică, București, 1969
7. * * *, Handbuch Galvanotechnik, VEB Verlag Technik Berlin, 1967
8. Arousen P., Bernan L., Koroziya i barbisnei Tom 7 nr. 2 Mașghiz 1941
9. Anastasiu G., Jelescu E., Detergenți și alți agenți de suprafață, Editura Tehnică, București, 1968

Entfettens — und Abbeizungsprodukt für Aluminium

Die elektrochemischen Kathodenabscheidungen und die Kristallbildung stellen ähnliche phänomene dar, zwischen denen es aber wichtige Unterschiede gibt. Infolgedessen sind die Kathodenabscheidungen von der Oberflächenbearbeitung abhängig.

In dieser Arbeit werden die Forschungsergebnisse mitgeteilt, die für die Realisierung eines geeigneten Entfettens — und Abbeizungsprodukts der mit Aluminium beschichteten Lagerschale, worauf eine Antiereibung Schicht von Pb Sn-Cu abgeschieden werden sollte, angestrebt wurden.

Weiter werden der Einfluss des oberflächenaktiven Agens auf die Oberflächeneigenschaften der mit dem neuen Produkt hergestellten Entfettungs und Abbeizungslösungen, sowie der Einfluss der Natur des Agens studiert.

Conclusions

Conclusions are drawn from the results of the present study. It is concluded that the rate of reaction is controlled by the concentration of the reactants and the rate of reaction is independent of the concentration of the products. The rate of reaction is also independent of the concentration of the catalyst.

$$\begin{aligned} \frac{1}{[A]} \ln \frac{[A]_0}{[A]} &= kt \\ \frac{1}{[A]} \ln \frac{[A]_0}{[A]} &= 0.01 \\ \frac{1}{[A]} \ln \frac{[A]_0}{[A]} &= 0.01 \end{aligned}$$

References

1. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1726 (1955).
2. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1727 (1955).
3. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1728 (1955).
4. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1729 (1955).
5. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1730 (1955).
6. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1731 (1955).
7. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1732 (1955).
8. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1733 (1955).
9. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1734 (1955).
10. J. H. Goldstein, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1735 (1955).

Appendix - The Kinetics of the Reaction

The kinetics of the reaction between the reactants and the products is studied. The rate of reaction is found to be independent of the concentration of the reactants and the products. The rate of reaction is also independent of the concentration of the catalyst. The rate of reaction is found to be independent of the concentration of the reactants and the products. The rate of reaction is also independent of the concentration of the catalyst.

C. Z.; 541.1

III. ELECTRONIC STRUCTURE OF SOME NITRODIPHENYLEETHERS

C. BENDIC, LILIANA CIUREA, V. EM. SAHINI *

The UV absorption spectra of 4-nitro, 4-nitro-2-chloro- and 4-nitro-2,4'-dichloro-diphenylether were interpreted using SCF-CI method. The experimental and calculated dipole moments in their ground and first excited states are reported. The absorption spectra as well as the dipole moments of the studied compounds are similar to *para* substituted nitrobenzenes. The presence of chlorine atoms in these molecules produce a larger change in the dipole moments than in the electronic spectra.

In two previous papers an investigation on the electronic structure of substituted aminodiphenylethers were undertaken [1, 2].

In the present work the UV spectra and experimental and calculated dipole moments of 4-nitro, 2-chloro-4-nitro and 2,4'-dichloro-4-nitro-diphenylether are reported.

Experimental part

The electronic absorption spectra of the investigated compounds were recorded on a Specord UV—VIS spectrophotometer.

The dipole moments in the ground state were determined by Guggenheim method [3] using benzene solutions at 298 K. The dielectric constants and refractive indices were measured with a DK-Meter 600 RL and on Abbé refractometer, respectively.

The dipole moments of the first electronically excited states were evaluated from solvent induced bandshifts by the method proposed by Varma and Groenen [4].

Results and discussion

The UV spectra of studied nitrodiphenylethers are very similar exhibiting two broad absorption bands within 210—350 nm region.

As diphenylether (DFE) spectrum resembles closely the spectra of monosubstituted benzenes (phenol, anisole) due to an weak conjugations

Manuscript received 1 September 1981

* Lecturer ; Lecturer ; Professor, Chair of Physical Chemistry

between the aromatic rings [5], a similar behaviour is expected for its substituted derivatives. The spectra of 4-nitro-2-chloro-DFE, *p*-nitro anisole and phenol are given in fig. 1.

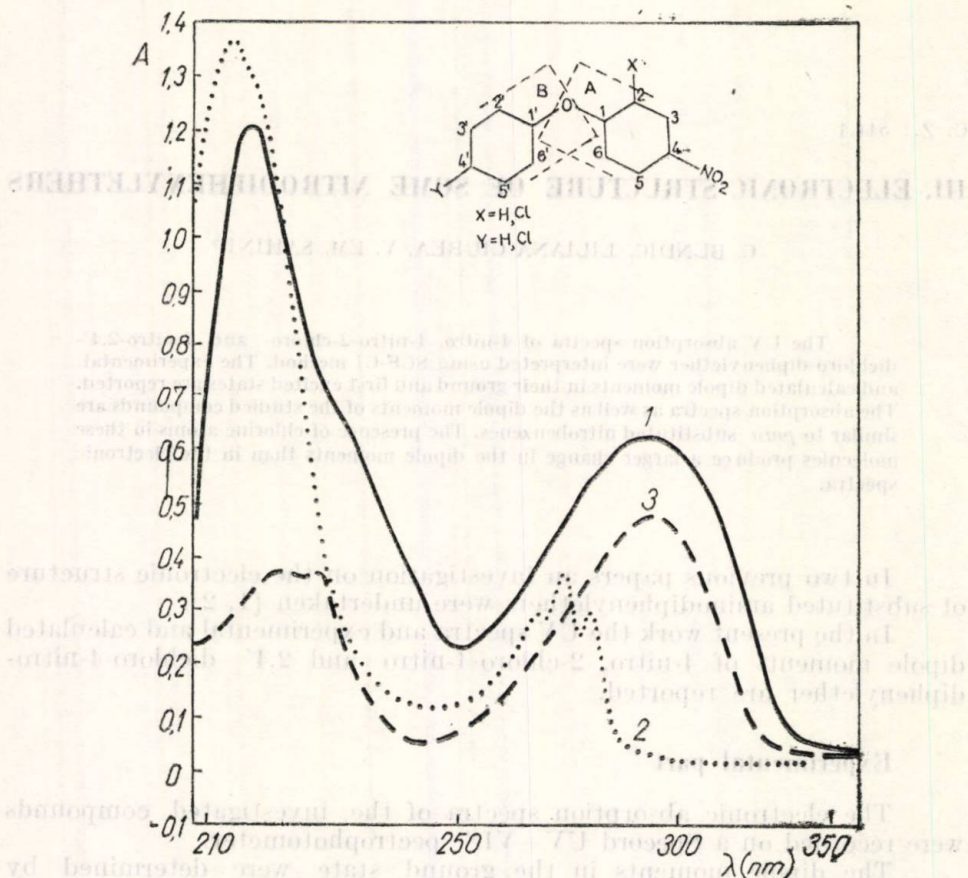


Fig. 1. The UV absorption spectra of : — 4-nitro-DFE ; ... phenol ; --- *p* nitroanisole.

The broad asymmetrical band at higher wavelengths (between 260 and 320 nm) can be considered as a superposition of the transitions corresponding to both *p*-nitrophenolic (region A) and phenolic (region B) rings. An analogous appearance was previously noted for the aminodiphenylethers spectra [1], where the vibration structure of the phenolic band (270 nm) is comparatively more apparent.

These experimental findings are supported by the SCF-CI calculations using previously reported parameters [1]. The theoretical transition energies, the oscillator strength and the main monoexcited configurations contributing to these transitions are given in table 1.

The low energy transition for all these compounds is ensured around 90 % by the configurations corresponding to the excited orbitals localized on the *p*-nitrosubstituted ring. The other transitions results from the

Table 1

Electronic transitions of substituted nitrodiphenylethers

Compound	ΔE (eV)	Main monoexcited configurations	f_{calc}^a
4-nitro-DFE	$\begin{Bmatrix} 4.31 \\ 4.72 \\ 4.73 \end{Bmatrix}$	$0.9375 (9 \rightarrow 10) - 0.2366 (6 \rightarrow 10) + 0.2094 (9 \rightarrow 13) + \dots$	0.743
		$0.7453 (9 \rightarrow 11) - 0.5665 (7 \rightarrow 10) - 0.3353 (6 \rightarrow 11) + \dots$	0.002
		$0.7834 (9 \rightarrow 12) + 0.4647 (8 \rightarrow 13) + 0.2847 (8 \rightarrow 10) + \dots$	0.319
	$\begin{Bmatrix} 5.54 \\ 5.76 \end{Bmatrix}$	$0.8664 (9 \rightarrow 13) + 0.3943 (6 \rightarrow 10) - 0.2205 (8 \rightarrow 12) + \dots$	0.063
		$0.7432 (7 \rightarrow 10) + 0.6180 (9 \rightarrow 11) + 0.1446 (6 \rightarrow 11) + \dots$	0.529
2-chloro-4-nitro-DFE	$\begin{Bmatrix} 4.13 \\ 4.51 \\ 4.70 \end{Bmatrix}$	$0.9210 (10 \rightarrow 11) + 0.2450 (9 \rightarrow 11) - 0.1857 (10 \rightarrow 12) + \dots$	0.542
		$0.6683 (9 \rightarrow 11) - 0.5589 (10 \rightarrow 12) + 0.3012 (7 \rightarrow 11) + \dots$	0.091
		$0.7614 (10 \rightarrow 13) + 0.4513 (8 \rightarrow 14) - 0.2947 (9 \rightarrow 13) + \dots$	0.029
	$\begin{Bmatrix} 5.27 \\ 5.58 \end{Bmatrix}$	$0.6408 (10 \rightarrow 12) - 0.5450 (10 \rightarrow 14) + 0.1225 (8 \rightarrow 13) + \dots$	0.088
		$0.8335 (7 \rightarrow 11) - 0.2878 (9 \rightarrow 12) - 0.2200 (9 \rightarrow 11) + \dots$	0.537
2,4'-dichloro-4-nitro-DFE	$\begin{Bmatrix} 4.04 \\ 4.42 \\ 4.56 \end{Bmatrix}$	$0.9044 (11 \rightarrow 12) + 0.3052 (10 \rightarrow 12) + 0.1873 (11 \rightarrow 15) + \dots$	0.601
		$-0.5511 (11 \rightarrow 13) + 0.5458 (10 \rightarrow 12) + 0.4781 (8 \rightarrow 12) + \dots$	0.066
		$0.8522 (11 \rightarrow 14) + 0.3792 (9 \rightarrow 15) - 0.2528 (10 \rightarrow 14) + \dots$	0.076
	$\begin{Bmatrix} 5.18 \\ 5.48 \\ 5.73 \end{Bmatrix}$	$0.6344 (11 \rightarrow 13) + 0.5630 (10 \rightarrow 12) - 0.4840 (11 \rightarrow 15) + \dots$	0.082
		$0.7728 (11 \rightarrow 15) + 0.3860 (11 \rightarrow 13) - 0.3673 (8 \rightarrow 12) + \dots$	0.508
		$0.7276 (8 \rightarrow 12) - 0.4304 (10 \rightarrow 12) + 0.3143 (11 \rightarrow 12) + \dots$	0.035

^a $f_{calc} = 1.085 \times 10^{11} \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{) M}^2$

interaction of several configurations having weights between 20 and 75 % and excited orbitals localized either on one ring or on the both rings. The transitions of 4.31, 4.13 and 4.04 eV, specific to nitrosubstituted benzene is accompanied by a large charge transfer from the donor substituents to the nitro group, as can be seen in table 2. This charge transfer is emphasized when chlorine is introduced in the benzene rings.

Table 2

Charge density for the ground (q) and the excited states (q_e)

Atom	4-nitro-DFE		2-chloro-4-nitro-DFE		2,4'-dichloro-4-nitro-DFE	
	q	q_e	q	q_e	q	q_e
0	1.782	1.581	1.788	1.636	1.789	1.654
1	0.965	1.048	1.002	1.039	0.999	1.066
2	1.048	0.985	1.017	0.864	1.019	0.896
3	0.957	1.029	1.003	1.125	1.004	1.077
4	1.102	1.061	1.096	1.093	1.099	1.114
5	0.955	1.039	0.978	0.952	0.978	0.987
6	1.042	0.948	1.039	1.065	1.040	1.012
1'	1.004	0.991	1.002	1.007	1.023	0.999
2'	1.048	1.008	1.051	1.028	1.047	1.017
3'	0.990	0.985	0.991	0.989	1.030	1.031
4'	1.017	0.972	1.019	0.998	0.991	0.953
5'	0.988	0.991	0.988	0.992	1.028	1.014
6'	1.046	0.988	1.046	1.008	1.041	1.013
N(4-)	1.094	1.221	1.093	1.233	1.093	1.237
O(NO ₂)	1.481	1.572	1.482	1.592	1.484	1.596
O(NO ₂)	1.480	1.579	1.479	1.581	1.481	1.594
Cl(2-)			1.921	1.794	1.921	1.826
Cl(4-)					1.931	1.914

On the basis of charge densities given in table 2 the dipole moments $\vec{\mu}^\pi$ for the ground and first excited states were calculated. The experimental dipole moments ($\vec{\mu}_g^{exp}$) and the corresponding theoretical values ($\vec{\mu}_g^{calc}$) relative to the ground state obtained by vectorial addition of $\vec{\mu}^\sigma$ and $\vec{\mu}^\pi$, are given in table 3. The σ dipole moments were estimated from both charge densities of the σ skeleton atoms using Del Re method (I) and vector composition of bond moments (II). The parameters used in Del Re method

Table 3

Experimental and calculated dipole moments

Compound	$\vec{\mu}^\sigma$		$\vec{\mu}^\pi$	$\vec{\mu}_g^{calc}$ (D)		$\vec{\mu}_g^{exp}$ (D)
	I	II ^a		I	II	
4-nitro-DFE	1.23	2.20	4.37	5.16	4.89	4.96
2-chloro-4-nitro-DFE	2.43	4.03	5.10	4.66	4.91	4.58
2,4'-dichloro-4-nitro-DFE	1.36	2.54	5.53	4.46	4.17	3.05

^a The following σ bond moments were used $\vec{\mu}_{C-O} = 0.86$ D; $\vec{\mu}_{C-N} = 0.45$ D; $\vec{\mu}_{N-O} = 0.5$ D; $\vec{\mu}_{C-Cl} = 2.26$ D/8/ and $\vec{\mu}_O = 1.52$ D/9/.

were those reported by Del Re [6] and Berthold [7]. The dipole moments of 4-nitro-DFE (4.95 D) and *p*-nitroanisole (4.90 D) [10] are almost identical. The increase of dipole moment from 1.1 D in the case of diphenylether [11] to 4.95 D for 4-nitro-DFE is due to the presence of nitro group. The presence of chlorine in the molecule leads to a decrease of dipole moment, the effect being larger for 2,4'-dichloro-4-nitro-DFE. There is a fair agreement between the theoretical and experimental dipole moments except for 2,4'-dichloro-4-nitro-DFE.

In order to obtain additional informations on the charge distribution in the first excited state, the excited dipole moments ($\vec{\mu}_e^{calc}$) were theoretically evaluated and compared with those obtained by the solvent shift method ($\vec{\mu}_e^{exp}$). The wavenumbers of the first absorption band in different solvents are given in table 4.

Table 4

The wavenumbers (cm^{-1}) of the first absorption band in different solvents

Solvent	$\tilde{\nu}_{\max} (\text{cm}^{-1}) \cdot 10^{-3}$		
	4-nitro-DEF	2-chloro-4-nitro-DFE	2,4'-dichloro-4-nitro-DFE
Heptane	33.856	34.512	35.008
Methyl cyclopentane	33.824	33.905	35.175
Carbon tetrachloride	33.296	33.587	34.640
<i>p</i> -Xylene	33.120	33.032	33.261
Benzene	32.688	32.603	33.191
Diethyl ether	33.381	33.619	34.619
Tetrahydrofuran	32.800	32.794	33.008
Acetonitrile	32.784	32.635	33.152
N,N-Dimethylformamide	32.432	32.365	32.587
Octhanol	33.280	32.635	34.666
Methanol	32.992	32.953	33.508
Dichloro-ethane	32.512	32.269	32.560
Chloroform	32.512	32.079	32.684

The differences $\Delta\vec{\mu}$ between the excited and ground states were obtained from the slopes $2(\Delta\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}_g)/h c a_0^3$ of the linear correlations between function Y and X, according to the Varma-Groenen method [4]. For the radius a_0 of the cavities needed to store a solute molecule in its ground state a value of 0.5 nm was assumed for all substituted diphenylethers. The excited dipole moments $\vec{\mu}_e^{exp}$ obtained from $\Delta\vec{\mu}$ assuming $\vec{\mu}_g$ parallel to $\vec{\mu}_e$ are presented in table 5, together with the calculated ones $\vec{\mu}_e^{calc}$.

Table 5

Experimental and calculated dipole moments for the first excited state

Compound	$\Delta\vec{\mu}^{exp} (\text{D})$	$\vec{\mu}_e^{exp} (\text{D})$	$\vec{\mu}_e^{calc} (\text{D})$
4-nitro-DFE	6.07	11.03	15.97
2-chloro-4-nitro-DFE	9.44	14.02	14.44
2,4'-dichloro-4-nitro-DFE	9.42	12.47	15.48

For all examined compounds the both experimental and calculated dipole moments increase as a result of the electronic excitation.

It can be concluded that the absorption spectra as well as the dipole moments of the studied compounds are similar to *para* substituted nitrobenzenes. In addition, the presence of chlorine atoms in these molecules seems to produce a larger change in the dipole moments than in the electronic spectra.

REFERENCES

1. C. Bendic, Liliana Ciurea, V. Em. Sahini, Bull. Inst. Politech. Bucharest 42, 61 (1980).
2. Liliana Ciurea, C. Bendic, V. Em. Sahini, Bull. Inst. Politech. Bucharest 43, 39 (1981)
3. E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc., 45, 714 (1949)
4. C. A. G. O. Varma, E. J. J. Groenen, Rec. Trav. chim., Pays Bas, 91, 296 (1972)
5. J. Itier, A. Casadevall, Bull. Soc. chim. France, 7, 2355 (1969).
6. G. Del Re. J. Chem. Soc., 1958, 4031.
7. H. Berthold, G. Giessner Prettre, A. Pullman, Theor. Chim. Acta, 8, 212 (1967)
8. C. P. Smyth, Dielectric behaviour and structure, Mc Graw-Hill Book Company, INC, New York, 1955, p. 239
9. R. D. Brown, B. A. W. Coller, Theor. Chim. Acta, 7, 259 (1967).
10. H. Goetz, F. Nerdel, K. Rehse, Ann., 681, 1 (1965).
11. R. J. W. Le Fevre, J. D. Saxby, J. Chem. Soc., B, 1064 (1966).

Structura electrică a unor nitrodifenileteri

Spectrele electronice și momentele de dipol în stare fundamentală și excitată ale 4-nitro-, 2-clor-4-nitro- și 2,4'-diclor-4-nitro-difenileterului au fost interpretate pe baza calculelor SCF-CI. Atât spectrele de absorbție în UV, cât și momentele de dipol ale compuşilor studiați sînt similare cu cele ale *p*-nitrobenzenilor substituiți. Prezența atomilor de clor în moleculă modifică în mai mare măsură momentele de dipol decît spectrele electronice ale compuşilor studiați.

Table 1

Experimental and calculated dipole moments for the first excited state

Compound	$\Delta\epsilon$ (D)	μ_{00}^{calc} (D)	μ_{00}^{exp} (D)
4-nitro-DBP	0.07	11.03	13.07
2-chloro-4-nitro-DBP	0.0	11.03	14.11
2,4'-dichloro-4-nitro-DBP	0.13	13.15	15.18

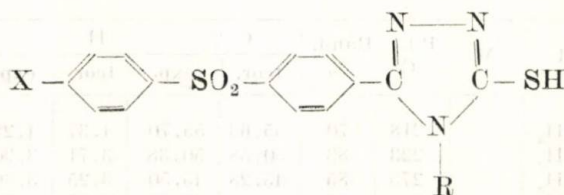
C. Z.: 54—386 : 547.789.2

COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI DERIVAȚI AI 3-MERCAPTO-1,2,4-TRIAZOLULUI

MARIA NEGOIU, IOANA SARAMET *

S-au sintetizat și caracterizat o serie de combinații complexe ale Cu (II), Ni (II) și Cd (II) cu 3-mercapto-4-R-5-[4'-(arilsulfonil)-fenil]-1,2,4-triazoli. Liganzii au fost obținuți prin reacția de ciclizare a N-[4'-(arilsulfonil)-benzoil-N-R-tiosemicarbazidelor în hidroxid de sodiu. Combinațiile complexe au fost sintetizate prin reacția mercaptotriazolilor corespunzători cu sărurile ionilor metalici în raporturi stoechiometrice 2:1 și caracterizați prin spectre de absorbție în UV, vizibil și IR. Aceste date sînt utilizate la determinarea modului de legare a liganzilor de atomul central. Prin analiză chimică, determinări de conductibilitate electrică și termogravimetrice s-au stabilit formulele combinațiilor complexe sintetizate.

În continuarea cercetărilor noastre [1] cu privire la obținerea unor combinații complexe cu liganzi derivați ai 3-mercapto-1,2,4-triazolilor, ne-am propus în prezenta lucrare să studiem formarea unor combinații complexe ale ionilor de Ni(II), Cu(II) și Cd(II) cu 3-mercapto-4-R-5-[4'-(arilsulfonil)-fenil]-1,2,4-triazol



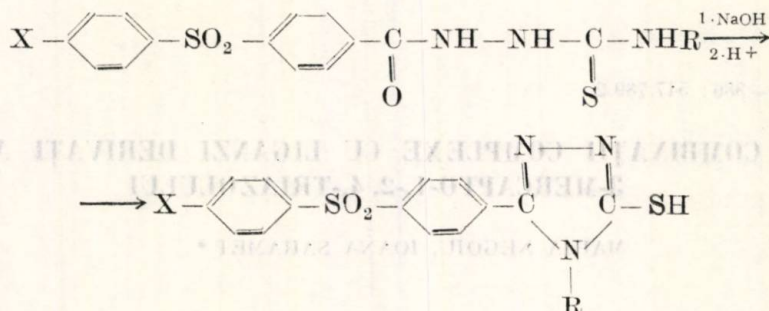
X = H, Cl, Br; R = C₂H₅

Unele studii anterioare [2] efectuate în cadrul Facultății de Farmacie din București în privința acțiunii farmacodinamice a unor derivați ai difenilsulfonei ne-au determinat să încercăm obținerea unor compuși noi care să reunească în structura lor gruparea difenilsulfonă și un nucleu heteroaromatic. Astfel de compuși obținuți sînt deosebit de importanți prin activitatea lor antimicrobiană, tuberculostatică și antifungică.

Manuscris primit la data de 3 noiembrie 1981

* Șef lucr. dr. Catedra de Chimie anorganică; Asist. dr. Facultatea de Farmacie, I.M.F. București.

Metoda aplicată pentru sinteza mercaptotriazolilor respectivi constă în ciclizarea 1 [4'-(fenulsulfonil)-benzoi]-tiosemicarbazidei în mediu de NaOH. Studiile lui Russo, Boots, Albrecht [3–5] arată că în aceste condiții se formează exclusiv mercaptotriazoli :



Practic, reacția are loc prin refluxarea tiosemicarbazidelor corespunzătoare în soluție de NaOH 1N timp de 20–45 minute. Soluția fierbinte filtrată depune la răcire în majoritatea cazurilor, dat fiind mărimea radicalului de care este legată gruparea mercapto, sarea de sodiu a mercaptotriazolilor. În etapa a doua are loc acidularea cu acid acetic și formarea mercaptotriazolilor.

Combinatiile complexe s-au obținut prin refluxarea soluțiilor alcoolice de ligand și sare a metalului respectiv.

Compușii obținuți sînt prezentați în tabelul 1, împreună cu datele analizei chimice elementare de C, H, și N. Datele respective arată raportul de combinare L : M = 2 : 1.

Tabelul 1

Date analitice

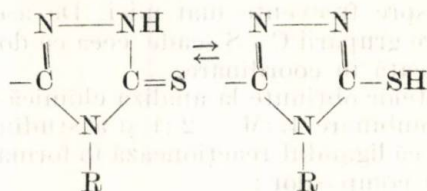
Nr. crt.	X	R	M	P.t. °C	Rand. %	C %		H %		N %	
						teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
1	H	C ₆ H ₅	—	218	70	55,63	55,70	4,37	4,28	12,16	12,18
2	Cl	C ₆ H ₅	—	223	83	50,58	50,38	3,71	3,90	11,06	11,02
3	Br	C ₆ H ₅	—	273	85	45,28	45,50	3,25	3,30	9,90	10,00
4	H	C ₆ H ₅	Cd	294	87	48,10	47,60	3,52	3,58	10,25	10,02
5	H	C ₆ H ₅	Cu	297	89	47,12	47,03	2,93	3,10	10,92	10,56
6	H	C ₆ H ₅	Ni	302	91	51,43	51,20	3,75	3,84	10,95	10,62

Structura compușilor sintetizați a fost confirmată prin determinări conductometrice, spectrometrie IR, UV și vizibil precum și determinări termogravimetrice.

Maximele benzilor de absorbție în IR sînt prezentate în tabelul 2.

Avînd în vedere faptul că 3-mercapto-1,2,4-triazolii pot exista în cele două forme tionică $\rightleftharpoons$ tiolică în funcție de condițiile de lucru, natura

reactanților sau solventilor, am încercat din spectrul IR să identificăm forma sub care se găsește compuşii în stare solidă.



Lipsa benzii de absorbție caracteristice grupei SH, ν_{SH} de la 2580cm^{-1} argumentează existența acestor compuşii în forma tionică și nu tiolică.

Legătura C=S, ca și în alți compuşii similari, poate determina în spectru banda de absorbție de la 1290cm^{-1} suprapusă cu una din benzile datorite ν_{SO_2} antisimetric sau de deformare ale grupelor metil metilen existente la atomul de azot.

Existența formei tionice este argumentată și de prezența în spectru a unei benzi de absorbție la 1545cm^{-1} caracteristică tioamidelor secundare și atribuită vibrațiilor cuplate $\delta_{\text{NH}} + \nu_{\text{CN}}$.

Dubla legătură C=N din ciclul triazolic nu poate fi identificată în spectru, banda de absorbție suprapunându-se peste banda de absorbție datorită $\nu_{\text{C}=\text{C}}$.

Gruparea etil este caracterizată în spectru prin prezența benzilor de la 2980cm^{-1} datorite ν_{CH_3} asimetric și 2927cm^{-1} datorită ν_{CH_2} asimetric.

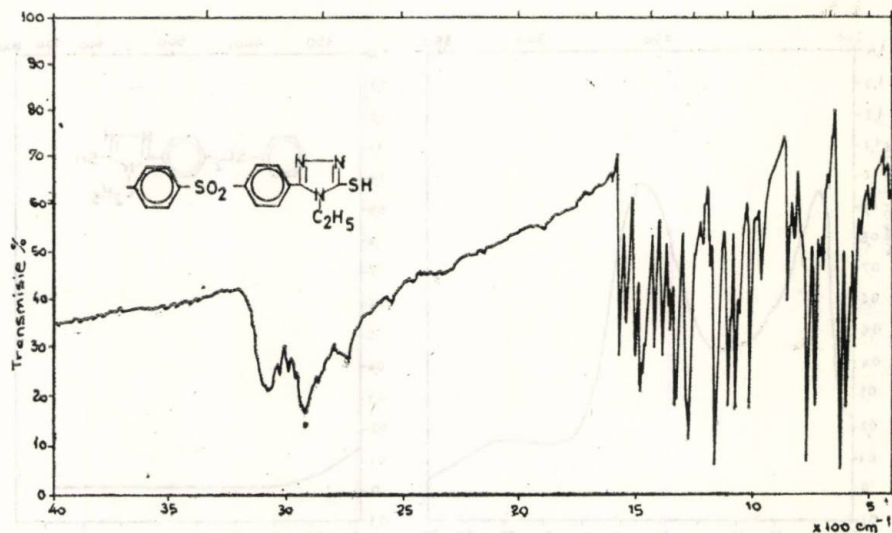
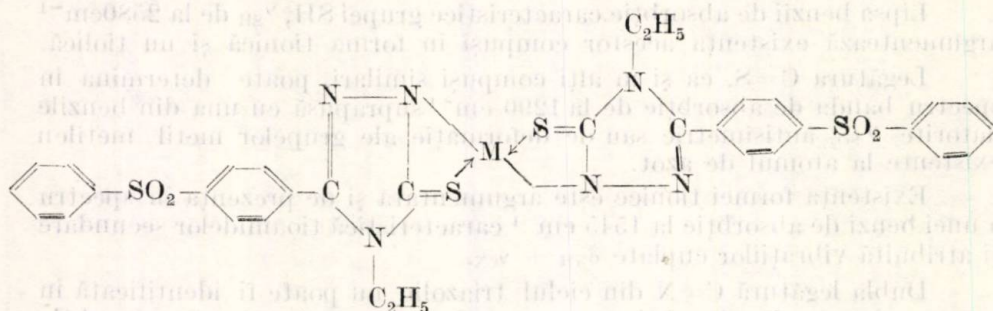


Fig. 1. Spectrul IR al 3-mercapto-4-etil-5-[4'-(arilsulfonil)-fenil]-1,2,4-triazolului (forma tionică), KBr

Vibrațiile simetrice ale grupărilor CH_3 și CH_2 produc aceeași bandă la 2870cm^{-1} . Pentru grupa sulfonil principalele benzi de absorbție sînt situate la 1310cm^{-1} pentru ν_{SO_2} asimetric și la 1165cm^{-1} pentru ν_{SO_2} simetric (fig. 1.).

În cazul combinațiilor complexe se regădesc principalele benzi ale ligandului cu excepția benzii de la 1545 cm^{-1} care este deplasată cu aproximativ $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ spre frecvențe mai mici. De asemenea intensitatea benzii corespunzătoare grupării $\text{C}=\text{S}$ scade ceea ce dovedește că gruparea tioamidică este implicată în coordonare.

În urma rezultatelor obținute la analiza chimică elementară, care au arătat raportul de combinare $\text{L}:\text{M} = 2:1$ și a studiului spectrelor IR se poate trage concluzia că ligandul reacționează în forma tionică și se atribuie următoarea structură compuşilor :



Această structură este susținută și de spectrele de absorbție în UV și vizibil ale liganzilor și complexelor. Spectrele UV ale 3-mercapto-1,2,4-triazolilor-4 5-disubstituiți sintetizați prezintă trei benzi de absorbție situate la 210 nm , 250 nm și 310 nm , așa cum se observă în figura 2.

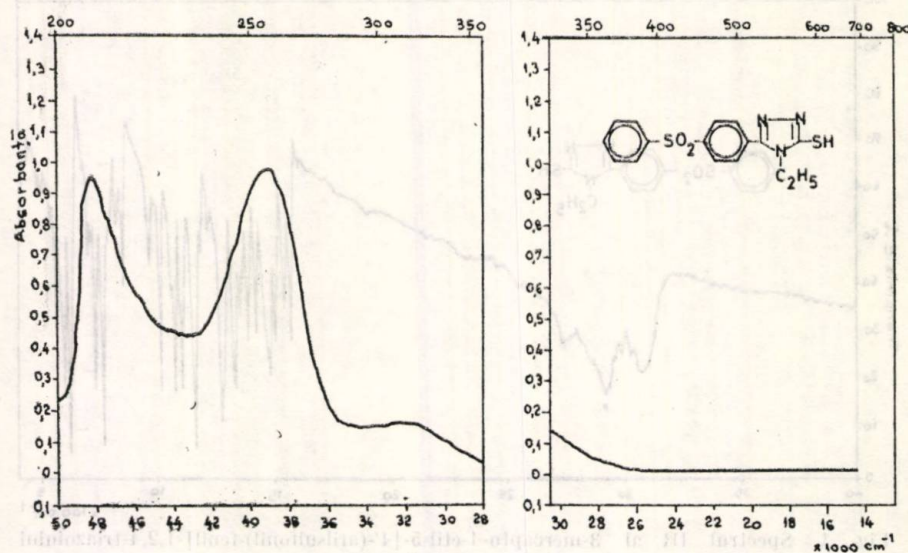
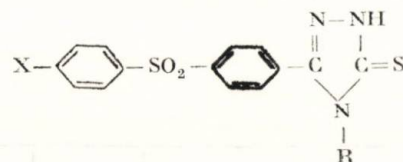


Fig. 2. Spectrul UV al 3-mercapto-4-etil-5-[4'-(arilsulfonil)-fenil]-1,2,4-triazolului în metanol absolut.

Primele două benzi sînt atribuite tranzițiilor de tip $\pi-\pi^*$ din cele două nuclee benzenice și din legătura $\text{C}=\text{N}$ prezentă în nucleul triazolic.

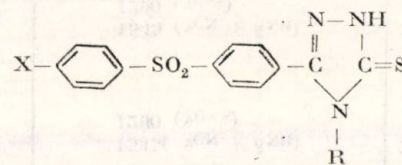
Principalele benzi de absorbție în IR ale unor 3-mercapto-4-R-5- [4'-(arilsulfonil)-fenil] - 1,2,4 - triazol (forma tionică)



X	R	Vibrațiile nucleelor benzenice			Vibrațiile grupei -NH-C=S	ν_{CH_3} asim	ν_{CH_3} sim	ν_{CH_2} asim	ν_{CH_2} sim	ν_{SO_2} asim	ν_{SO_2} sim	$\nu_{\text{C-X}}$
		$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\gamma_{\text{C-H}}$								
H	C_2H_5	3090	1600	750	1545 ($\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$) 1290 ($\nu_{\text{C=S}}$)	2980	2870	2927	2870	1310	1165	—
		3060	1580	775								
		3035	1480	715								
			1440									
Cl	C_2H_5	3090	1600	825	1545 ($\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$) 1290 ($\nu_{\text{C=S}}$)	2970	2860	2925	2860	1320	1160	775
		3020	1580									
		3000	1480									
			1445									
Br	C_2H_5	3090	1600	825	1545 ($\nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{NH}}$) 1290 ($\nu_{\text{C=S}}$)	2970	2870	2930	2870	1320	1160	625
		3030	1580									
		3010	1480									
			1430									
CdLH		3085	1590	850	1510 1290	2975	2870	2920	2870	1305	1160	—
		3060	1580	770								
		3030	1480	720								
			1435									
NiLH		3090	1600	845	1505 1285	2970	2865	2915	2865	1320	1165	—
		3065	1580	780								
		3035	1485	720								
			1430									

Tabelul 3

Benzile de absorbție UV ale 3-mercapto-1,2,4-triazolului-4,5-disubstituit



X	R	M	$\lambda_{\max}$ (nm)			Atribuire	
H	C ₂ H ₅	Cd	207	254	309	600 ; 610 ; 615 360 - 400 450 - 500	$^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$; $^2B_{1g} \rightarrow ^2B_{2g}$; $^2B_{1g} \rightarrow ^2A_{1g}$ $^2A_{1g} \rightarrow ^2B_{1g}$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$
Cl	C ₂ H ₅		206	255	312		
Br	C ₂ H ₅		208	256	312		
H	C ₂ H ₅		210	256	325		
H	C ₂ H ₅		210	260	330		
H	C ₂ H ₅	Ni(d ⁸)	221	260	335		

Cea de a treia bandă poate fi atribuită tranzițiilor de tip $\pi-\pi^*$ din gruparea C=S tioamidică, aceasta fiind o nouă dovadă a prezenței formei tionice (tabelul 3).

În cazul combinațiilor complexe se regăsesc benzile proprii ligandului puțin deplasate, ceea ce este o dovadă a formării compuşilor respectivi. În plus, la combinațiile complexe apar o serie de benzi caracteristice tranzițiilor electronilor de tip d.

Combinațiile complexe ale Cd(II) cu liganzii respectivi nu prezintă benzi de absorbție în domeniul vizibil, ceea ce în conformitate cu teoria câmpului cristalin dovedește prezența în aceste combinații a ionului Cd^{2+} , cu configurația d^{10} . În domeniul UV, se regăsesc benzile proprii ligandului. Deplasarea batocromă a benzii datorită tranzițiilor de tip $\pi-\pi^*$ din gruparea tioamidică poate fi atribuită perturbării produse de câmpul electrostatic al ionului metalic asupra tranzițiilor electronice respective, deci în sensul formării combinațiilor complexe.

Tabelul 4

Conductibilitatea electrică

Compus	$\chi \cdot 10^{-3} \text{ M } \Lambda (\Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2)$ (DMF 25°C)	
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4\text{Cd}$	1,05	1,20
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4\text{Cu} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,98	2,15
$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_4\text{Ni}$	1,04	1,60

În cazul combinațiilor complexe ale Ni(II), din analiza spectrelor se observă prezența a două benzi de absorbție situate în domeniile 360–400 nm și 450–500 nm, prima dintre ele fiind mai intensă. Pe baza datelor lui Gray și Ballhausen [6] existența acestor două benzi pledează în favoarea stereochemiei plan-pătrate a combinațiilor complexe, fiind atribuite tranzițiilor ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g} (a_{1g} \rightarrow b_{1g})$ și respectiv ${}^2A_1 \rightarrow {}^1A_{1g} (b_{2g} \rightarrow b_{1g})$.

Combinațiile complexe plan-pătrate ale Ni pot fi ușor diferențiate de cele octaedrice și tetraedrice deoarece nu prezintă tranziții electronice sub $10\,000 \text{ cm}^{-1}$. Această situație apare ca o consecință a scindărilor largi care survin astfel încât energia de separare între orbitala $d_{x^2-y^2}$ și cea mai joasă orbitală următoare este întotdeauna mai mare de $10\,000 \text{ cm}^{-1}$.

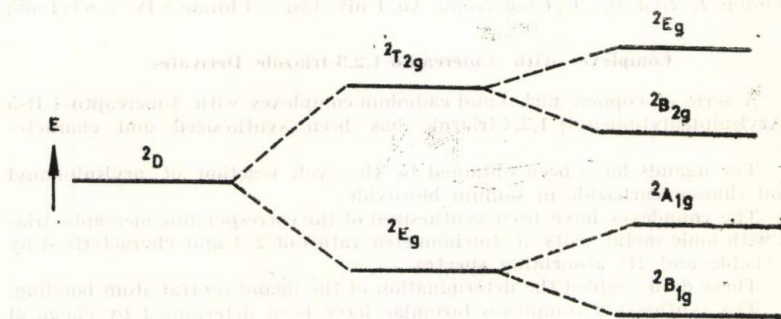
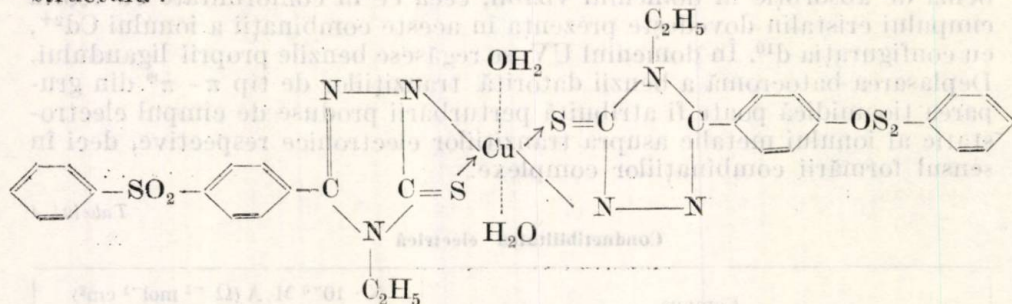


Fig. 3. Diagrama nivelelor energetice pentru Cu(II) hexacoordinat

Pentru combinațiile complexe ale Cu(II) analiza spectrelor electronice pledează în favoarea unei simetrii octaedrice puțin distorsionate. Astfel, pe lângă benzile ligandului din UV, apare în vizibil o bandă mai largă în jur de 600 nm care adesea poate fi rezolvată în trei componente atribuite — pe baza diagramăi nivelelor energetice pentru Cu(II) hexacoordinat (fig. 3) — tranzițiilor de la termenul fundamental ${}^2B_{1g}$ la termenii superiori (tabel 3).

Pe baza acestor date se propune pentru compusul Cu(II) următoarea structură :



În literatura de specialitate [7] se prevede că astfel de legături formate între atomul metalic central și ligand, sînt coplanare din care cauză orbitalele atomului central perpendicular pe planul respectiv pot accepta electronii oferiți de atomii de oxigen de la două molecule de apă, situate de o parte și de alta a planului. În felul acesta se realizează cifra de coordinație 6 caracteristică Cu(II).

Datele analizei termogravimetrice evidențiază clar existența acestor molecule de apă coordonate la atomul de cupru. Astfel, se constată o pierdere în greutate de 4,5 %, la temperatura de 110—115°C, pierdere ce corespunde exact celor două molecule de apă.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Negoiu, I. Saramet, Bul. IPB Serie Chimie-Metalurgie XLIII, 73, (1981)
2. A. Mavrodin, V. Zotta, H. Stoescu, Pharm Zentralhalle 9, 353 (1956); 10, 509 (1957)
3. F. Russo, M. Ghelardoni, Bull. Chim. Pharm. 106, 827 (1967)
4. S. Boots, C. Cheng, J. Heterocyclic Chem. 4, 272 (1967)
5. B. Albrecht, H. Brauninger, Pharmazie, 27, 282 (1972)
6. H. B. Gray, C. J. Ballhausen, J. Am. Chem. Soc. 85, 3, 260 (1963)
7. C. H. Budeanu, E. Budeanu, C. Ciugureanu, An. Univ. Iași — Chimie XIV, 1, 93 (1968)

Complexes with 3-mercapto-1,2,3-triazole Derivates

A serie of copper, nickel and cadmium complexes with 3-mercapto-4-R-5 [4'-(Arylsulphonyl)phenyl]-1,2,4 triazole has been synthesized and characterized.

The ligands have been obtained by the cycle reaction of arylsulphonyl benzoil thiosemicarbazide in sodium hydroxide.

The complexes have been synthesized of the corresponding mercapto-triazoles with ionic metal salts in stoichiometric ratios of 2:1 and characterized by UV, visible and IR absorption spectra.

These data enabled the determination of the ligand-central atom bonding.

The synthesized complexes formulae have been determined by chemical analyses, electrical conductivity and thermogravimetry data.

C.Z. : 541.61:547.835
678—13:547.835

DETERMINAREA CONSTANTELOR DE COPOLIMERIZARE PENTRU SISTEMUL ACRILAMIDĂ — ANHIDRIDĂ MALEICĂ

MARGARETA TOMESCU, STELIANA FLORICA CREȚU *

S-au aplicat diferite modele matematice pentru calcularea constantelor de reactivitate în procesul de copolimerizare a acrilamidei cu anhidrida maleică în soluție de metil etil cetonă. S-au obținut următoarele valori :

$$r_{AA-AM} = 0,56 ; \quad r_{AM-AA} = 0.$$

În ultimii ani numeroase publicații și brevete de invenție tratează polimerizarea acrilamidei și copolimerizarea ei cu monomeri adecvați, în scopul obținerii polimerilor solubili în apă. Utilizările acestora sînt legate de anumite proprietăți specifice ca de ex. : de floclulare, detergent-dispersante, de caracterul semiconductor, de caracterul de liant, etc.

Din punct de vedere teoretic, copolimerizarea acrilamidei prezintă un deosebit interes, legat de efectul solventului asupra vitezei de reacție.

Dintre copolimerii acrilamidei solubili în apă fac parte și copolimerii obținuți în urma reacției acrilamidei cu acid maleic sau cu anhidridă maleică. Acești copolimeri au fost puțin studiați, deși prezintă un interes practic și teoretic deosebit, datorită numărului mare de grupe polare din catena principală.

Literatura de specialitate se referă la copolimerizarea radicalică, a acrilamidei cu anhidrida maleică [1—2] sau cu acidul maleic [3—5] în bloc, sub influența radiațiilor γ [2—3] și în prezență de inițiatori în soluție de acetat de etil [2] sau în apă [4—5]. Utilizarea acetatului de etil ca solvent pentru copolimerizarea acrilamidei cu anhidridă maleică ridică dificultăți legate de solubilitatea limitată a comonomerilor cît și de temperatura de fierbere scăzută a solventului. Aceste dificultăți pot fi eliminate prin înlocuirea acetatului de etil cu metil etil cetonă.

Manuscris primit la data de 2 iulie 1980

* Șef lucrări dr. ing. ; Catedra Chimie fizică ; Șef lucrări dr. ing. , Catedra Chimie, A.S.E.

Yakovleva și colaboratorii [1] au studiat reactivitatea acrilamidei (AA) și anhidridei maleice (AM) în cazul copolimerizării radiochimice și în soluție de acetat de etil, în prezența unui inițiator radicalic obținând următoarele rezultate pentru constantele de copolimerizare :

$$r_{AA-AM} = 0,75; \quad r_{AM-AA} = 0, \text{ în prezența de inițiatori, la } 50^{\circ}\text{C},$$

$$r_{AA-AM} = 0,25; \quad r_{AM-AA} = 0,3, \text{ radiochimic la } 70^{\circ}\text{C}.$$

În lucrarea de față ne propunem să examinăm reactivitatea acrilamidei și a anhidridei maleice, în scopul copolimerizării radicalice, în soluție de metil etil cetonă, folosind la prelucrarea datelor experimentale procedeele de calcul cu precizia cea mai satisfăcătoare.

Partea experimentală

Acrlamida a fost recristalizată din benzen și uscată la presiune redusă ($T_f = 85,4^{\circ}\text{C}$). Anhidrida maleică a fost recristalizată din cloroform și uscată la presiune redusă ($T_f = 52,6 - 52,8^{\circ}\text{C}$). $\alpha\alpha'$ Azoizobutironitrilul (AIBN) a fost recristalizat din alcool etilic și uscat la temperatura camerei ($T_f = 101,5 - 101,8^{\circ}\text{C}$).

Reacțiile de copolimerizare au fost realizate în fiole de sticlă închise, la temperatura de 70°C , în soluție de metil etil cetonă, sub argon, în prezență de 0,5 % AIBN. Concentrația totală de monomer în substrat a fost de 3 mol/l, în toate experiențele. Concentrația de acrilamidă în substrat a fost egală cu 90 ; 80 ; 70 și 50 % mol. Durata procesului de copolimerizare a fost astfel aleasă încît în toate cazurile să se obțină conversii sub 10 %.

Copolimerul precipitat în timpul reacției, a fost separat prin filtrare purificat prin spălare repetată cu acetonă și extracție cu cloroform, după care a fost uscat în etuvă de vid, la temperatura de 40°C .

Compoziția chimică a copolimerilor obținuți, a fost stabilită din conținutul de azot determinat prin metoda Dumas și verificat prin analiză elementară.

Rezultate și discuții

Pentru aprecierea constantelor de copolimerizare s-au folosit trei metode de prelucrare a datelor experimentale, prezentate în literatura de specialitate : metoda intersecției dreptelor a lui Mayo—Lewis [6], metoda liniarizării a lui Fineman—Ross [7] și metoda lui Kelen și Tüdös.

Rezultatele obținute prin metoda intersecției dreptelor lui Mayo—Lewis [6] sînt prezentate în fig. 1. Alegerea celui mai potrivit punct din aria probabilă de intersecție a dreptelor, punct ale cărui coordonate reprezintă valorile constantelor de reactivitate, presupune subiectivitatea cercetătorului. Se poate aprecia punctul cel mai probabil de coordonate :

$$r_{AA-AM} = 0,57 \pm 2 \quad \text{și} \quad r_{AM-AA} = 0.$$

Metoda liniarizării lui Fineman—Ross [7], a fost utilizată în varianta care ține seama în egală măsură de contribuția datelor experimentale la determinarea constantelor de copolimerizare r_1 și r_2 variantă bazată pe formele simetrice ale ecuațiilor de compoziție.

După cum rezultă din fig. 2., coordonatele de copolimerizare sînt definite de valorile ordonatelor la origine ale dreptelor :

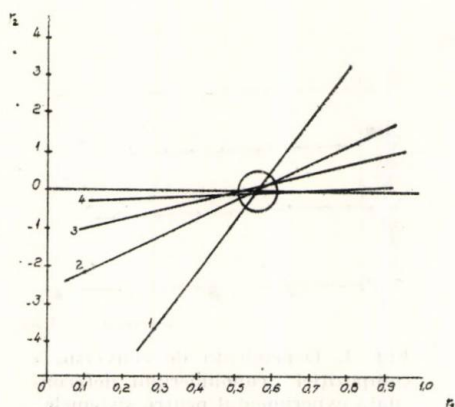


Fig. 1. Dependenta $r_2 = f(r_1)$ după metoda Mayo-Lewis, determinată pentru copolimerizarea acrilamidei (1) cu anhidrida maleică (2).

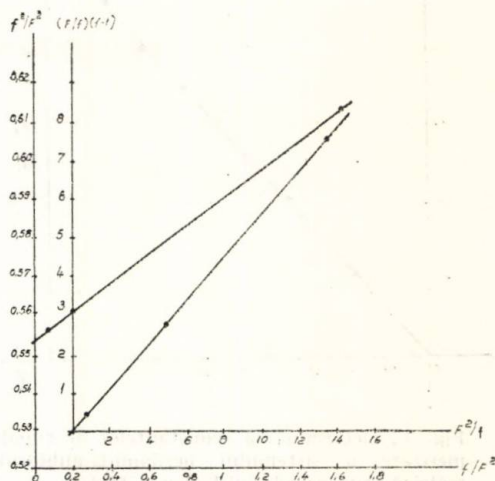


Fig. 2., Determinarea constantelor de copolimerizare prin varianta mai precisă a metodei Fineman-Ross, bazată pe formele simetrice.

F — fracția molară de AA în substrat ;
 f — fracție molară de AA în copolimer

$$r_{AA-AM} = 0,554 \text{ și } r_{AM-AA} = 0.$$

În fig. 3., se reprezintă grafic variația variabilei η în funcție de ζ , ambele mărimi fiind calculate din date experimentale referitoare la compoziție, conform cerinței modelului de calcul, propus de Kelen și Tüdös [8].

Prin extrapolare la $\zeta = 0$ și $\zeta = 1$, se obțin valorile $-r_{AM-AA}/\alpha = 0$ și respectiv $r_{AA-AM} = 0,56$, ambele ca ordonate la origine.

Valoarea $\alpha = 2,8937$ a fost calculată din relațiile propuse de modelul ales, pe baza datelor de compoziție.

Procedeele de prelucrare ale datelor experimentale folosite în scopul calculării reactivităților se bazează pe ecuația diferențială de compoziție. Precizia metodei nu este afectată, întrucît după cum rezultă din fig. 4. compoziția copolimerului AA—AM variază practic neglijabil cu conversia.

Valorile selectate pentru constantele de copolimerizare $r_{AA-AM} = 0,56$ și $r_{AM-AA} = 0$, au fost folosite la calcularea diagramei teoretice de compoziție, prezentate în fig. 5.

Punctele obținute corespund datelor experimentale de compoziție. Din analiza acestora, se remarcă concordanța bună dintre datele experimentale și valorile calculate prin cele trei metode descrise mai sus.

Forma curbei de compoziție pentru copolimerizarea sistemului acrilamidă-anhidridă-maleică (fig. 5.) este tipică pentru sistemele care conțin un monomer cu tendință neglijabilă de autopropagare [9].

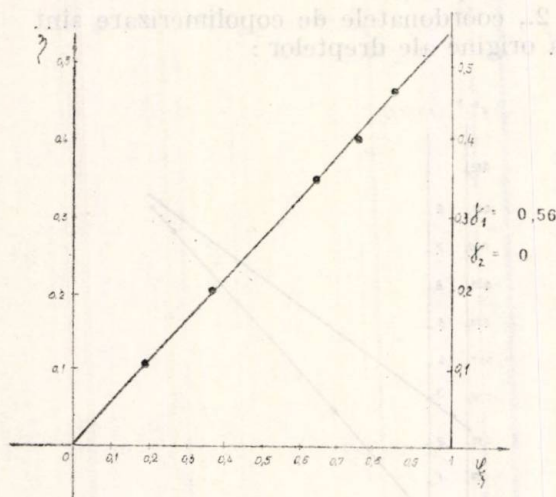


Fig. 3. Determinarea constantelor de copolimerizare a sistemului acrilamidă-anhidridă-maleică prin metoda lui Kelen și Tüdös.

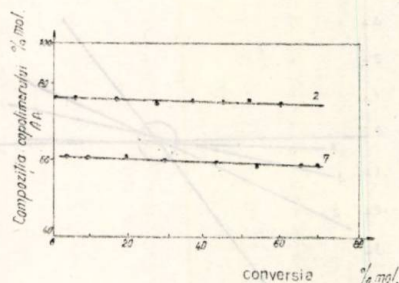


Fig. 4. Dependența de conversie a compoziției copolimerului determinată experimental pentru sistemele: 1 — 50% mol AA în substrat; 2 — 80% mol AA în substrat.

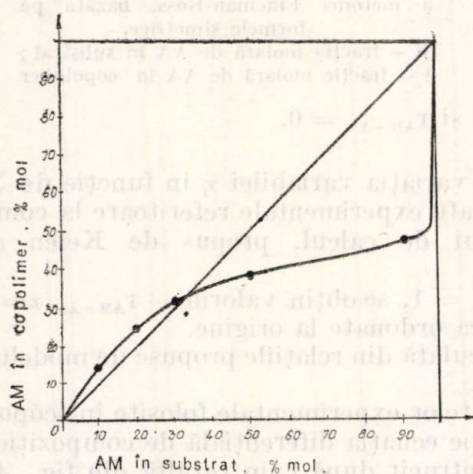


Fig. 5. Diagrama de compoziție pentru copolimerizarea sistemului acrilamidă-anhidridă-maleică.

BIBLIOGRAFIE

1. Yakovleva, M. K., Sheinker, A. P., Abkin, A. D., Visokomolek. Soedin., 10 (8) 1946 (1968)
2. Zarakovska-Oszaghi J. și colab., J. Polim. Sci. 16 (7), 4219 (1968)
3. Yakovleva, M. K., Sheinker, A. P., Abkin, A. D., Radiats Khim 2, 251 (1972).
4. Myagchenkov, V. F., Kurenkov, E. Y., Kuznefov Y. A., Visokomol. Soedin., B 9, 251 (1967).

5. *Myagchenkov V. F., Kurenkov E. Y., Frenkel S., Ya., Visokomol. Soedin., A 10 (8), 1740 (1968)*
6. *Mayo, F. R., Lewis, F. M., J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944)*
7. *Fineman, M., Ross, S. D., J. Polym. Sci. 5, 269 (1950)*
8. *Kelen T., Tüdös F., J. Macromol. Sci. Chem. A, 9 (1) 1 (1975)*
9. *Yokum, R. H., Nyquist, E. P., Functional Monomers. Their Preparation and Application. Marcell Deker Inc. New York 1973.*

Determination of Copolymerization Constants for Acrylamide—Maleic Anhydride System

Several mathematical models for the calculation of monomer reactivity ratios in free radical copolymerization of acrylamide and maleic anhydride were applied. The following values were obtained :

$$r_{AA-AM} = 0,56 ; \quad r_{AM-AA} = 0.$$

C.Z. : 546.98:54—386

COMBINAȚII COMPLEXE ALE PALADIULUI (II) CU ARSINE TERȚIARE

V. ȘERBAN, ILEANA ȘERBAN *

S-au preparat compuși de tipurile PdX_2L_2 ($X = Cl, Br, I, NO_2^-$; $L =$
 $= As(CH_2C_6H_5)_3$), $Pd_2X_4L_2$ ($X = Cl, L = As(CH_2C_6H_5)_3$) și PdX_2LL' ($X =$
 $= Cl, L = As(CH_2C_6H_5)_3$; $L' = py, As(C_6H_5)_3, P(C_6H_5)_3$). Dicloroderivatul mono-
nuclear de primul tip s-a obținut prin reacția dintre diclorura de paladiu și tri-
benzilarsină; ceilalți compuși s-au preparat prin metateză. Prin scindarea punților
de halogen din derivații dinucleari se obțin compuși mononucleari PdX_2LL' .

Triarilarsinele sînt baze Lewis mai tari decît triarilarsinele. Este
deci de așteptat ca, datorită proprietăților lor σ -donoare mai însemnate,
primele să formeze mai ușor combinații complexe cu metalele tranzitionale.
Marea volatilitate și toxicitate a trimetilarsinei, trietilarsinei, tripropilar-
sinei, le fac greu de manipulat. Totuși, combinații complexe ale paladiului,
ca și ale altor metale tranzitionale cu acești liganzi se cunosc de multă
vreme. S-au obținut, de asemenea, combinații complexe cu trifenilarsina, iar
de cîțiva ani, în colectivul nostru s-au preparat și caracterizat combinații
complexe ale metalelor platinice cu triaril arsine fenil-substituite [1, 2].

Tribenzilarsina, ligand din prima clasă, formează cu halogenurile
paladiului (II) combinații complexe de tipurile *trans*- $[PdX_2L_2]$ și
trans- $[Pd_2X_4L_2]$. În această lucrare nu se descriu compuși cationici
 $[PdXL_3]^+$ sau anionici $[PdX_3L]^-$, separați în cazul altor liganzi.

Diclorobis(tribenzilarsin) paladiu(II) s-a obținut prin refluxarea
unei soluții de diclorură de paladiu și tribenzilarsină în acetonă, lucrîndu-se
în atmosferă inertă pentru a se evita oxidarea ligandului liber. Dibromo-,
diiodo- și dinitro-bis(tribenzilarsin) paladiu(II) s-au obținut prin reacții
de schimb, plecîndu-se de la dicloro derivat și bromură de litiu, iodură de
potasiu, respectiv azotit de sodiu în exces de peste zece ori.

Combinațiile complexe obținute sînt trecute în tabelul 1. Ele se
prezintă sub formă de paiete strălucitoare colorate intens de la galben la
roșu vișiniu, sînt ușor solubile în cloroform și clorură de metilen, dar greu
solubile în alcool metilic, alcool etilic sau eter dietilic. Compușii sînt
neelectroliti în nitrometan și au momente de dipol neglijabile (Tabelul 2).

Manuscris primit la data de 3 noiembrie 1981

* Șef lucrări dr.; Șef lucrări dr., Catedra Chimie anorganică

Tabelul 1

Combinatii complexe ale paladiului (II) cu tribenzilarsina

Compusul	C(%) H(%)	Benzi i.r.
1 $[\text{PdCl}_2(\text{AsBz}_3)_2]$	57,2 4,7 (57,72) (4,81)	3070s, 3030s, 2930fs, 1610i, 1550i, 1470i, 1430s, 1180s, 1140s, 1090m, 1050s, 930s, 860m, 850m, 840m, 790i, 720i, 640s, 490m.
2 $[\text{PdBr}_2(\text{AsBz}_3)_2]$	52,0 4,2 (52,39) (4,81)	3070s, 3030s, 2930fs, 1605i, 1500i, 1470i, 1430s, 1180s, 1150s, 1090m, 1050s, 940s, 850m, 830m, 790i, 720i, 640s, 490m.
3 $[\text{PdI}_2(\text{AsBz}_3)_2]$	47,5 3,7 (47,71) (3,98)	3070s, 3030s, 2930fs, 1605i, 1500i, 1470i, 1430s, 1180s, 1140s, 1090m, 1050s, 930s, 860m, 850m, 830m, 790i, 720i, 640s, 490m.
4 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{AsBz}_3)_2]$	56,8 4,3 (56,24) (3,99)	3070s, 3030s, 2930fs, 1605m, 1500m, 1470m, 1415m, 1400m, 1330m, 1180s, 1130s, 1080m, 1045m, 920s, 840m, 790i, 630s, 570s, 490m.
5 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{AsBz}_3)_2]$	47,4 4,3 (47,92) (4,62)	3060s, 3030s, 2930s, 2320s, 1620i, 1500i, 1470i, 1410s, 1170s, 1140s, 1090m, 1040s, 930s, 870m, 850m, 840m, 780i, 705i, 490m.
6 $[\text{PdCl}_2(\text{py})(\text{AsBz}_3)]$	52,2 4,6 (51,63) (4,30)	2980s, 2300s, 1610m, 1505i, 1470i, 1400s, 1270s, 1230s, 1180m, 1100m, 1080m, 840m, 800i, 725i, 715i, 500 m.
$[\text{PdCl}_2(\text{AsBz}_3)(\text{AsPh}_3)]$	57,8 4,6 (58,49) (4,45)	3060s, 3020s, 2930fs, 1605m, 1580m, 1500i, 1455i, 1445i, 1420s, 1400s, 1320s, 1200s, 1170s, 1150s, 1190i, 1030m, 1010m, 930s, 840m, 760i, 705i, 490m.
$[\text{PdCl}_2(\text{AsBz}_3)(\text{PPh}_3)]$	59,0 4,8 (59,44) (4,57)	3070s, 3030s, 3000s, 2300s, 1600s, 1405 m, 1490m, 1450i, 1400s, 1300s, 1200s, 1190i, 1070s, 1020s, 1000s, 830s, 765m, 760i, 700i, 560i, 550i, 540i, 470s.

Bz = $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; py = $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$; Ph = C_6H_5 ; i = intens; m = mediu; s = slab; fs = foarte slab

Tabelul 2

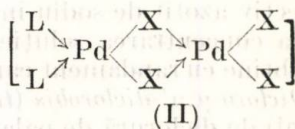
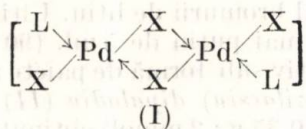
Caracteristici fizice ale combinațiilor complexe ale paladiului (II) cu tribenzilarsina

Compusul	Culoare	p.t. (°C)	Conductibil. electrică ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Moment de dipol (D)
1 $[\text{PdCl}_2(\text{AsBz}_3)_2]$	galben-portocaliu	145—7	0,84	1,66
2 $[\text{PdBr}_2(\text{AsBz}_3)_2]$	portocaliu	125—7	1,22	—
3 $[\text{PdI}_2(\text{AsBz}_3)_2]$	roșu-vișiniu	120—2	0,95	—
4 $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_2(\text{AsBz}_3)_2]$	portocaliu	137—9	0,90	—
5 $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{AsBz}_3)_2]$	brun	140—2	0,75	3,40
6 $[\text{PdCl}_2(\text{py})(\text{AsBz}_3)_2]$	galben	157—9	1,06	—
7 $[\text{PdCl}_2(\text{AsBz}_3)(\text{AsPh}_3)_2]$	galben	207—9	1,24	—
8 $[\text{PdCl}_2(\text{AsBz}_3)(\text{PPh}_3)]$	galben	162—4	0,98	—

Astfel de valori ale momentelor de dipol erau de așteptat intrucît toți compușii $[\text{PdX}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{SbR}_3$) s-au obținut numai ca izomeri trans. Deși în literatură există indicații (3) asupra obținerii izomerului *cis* — $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, încercările făcute de D. T. Clark și colab. (4) de a-l separa au eșuat. În schimb, după cum se știe, izomerii *cis* — $[\text{PtX}_2\text{L}_2]$ se obțin foarte ușor.

Compușii mononucleari ai paladiului (II) de tipul celor de mai sus reacționează ușor cu diclorură de paladiu în raport molar de 1:1, formînd compuși dinucleari $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4\text{L}_2]$. Ceilalți derivați halogenați se obțin de la compușii mononucleari corespunzători și diclorură de paladiu în prezența unui mare exces de halogenură alcalină. Ei sînt, de asemenea, cristalini, de culoare mai închisă, cu puncte de topire mai ridicate și solubilitate mai scăzută decît a compușilor mononucleari. Sînt neelectroliti și posedă momente de dipol electric corespunzătoare izomerilor trans.

Punțile de halogen ale compușilor dinucleari se scindează ușor la tratarea lor cu amine, fosfine, arsine, dialchil- sau diarilsulfuri, rezultînd combinații complexe mononucleare *trans* — $[\text{PdX}_2\text{LL}']$. Obținerea acestor izomeri sugerează o formă simetrică (I) a compușilor dinucleari și deci scindarea oblică a punților lor de halogen. Alte reacții de scindare, de exemplu cu alcool alilic în prezență de oxid de carbon (5), nu pot fi însă explicate decît admitînd existența, în soluție, a unui echilibru între forma simetrică (*trans*) și o formă nesimetrică — *cis* (II)



În spectrele de vibrație ale compușilor obținuți. înregistrate în domeniul $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, se pun în evidență numai benzile de absorbție ale liganzilor. Banda din jurul valorii de 3050 cm^{-1} , observată în spectrul tuturor compușilor, corespunde vibrației de valență a grupelor C—H aromatice, pe cînd banda de la 2920 cm^{-1} observată numai în spectrul compușilor cu tribenzilarsină, corespunde vibrației de întindere C—H alifatic. Benzile de la 1600 și 1495 și 1450 cm^{-1} , corespund deformării inelului benzenic în plan, iar benzile cuprinse în domeniul $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, deformării inelului benzenic în afara planului. Banda din jurul valorii de 840 cm^{-1} corespunde deformării legăturii C—H în afara planului, iar benzile de la

785 și 715 cm^{-1} se datorează altor moduri de deformare ale inelului benzenic. În sfârșit, banda de la 490 cm^{-1} corespunde întinderii legăturii As—C. Din cele trei vibrații active i.r. ale ionului nitrit, în spectrul dinitrobis (tribenzilarsin) paladiului (II) se observă numai una singură, la 1330 cm^{-1} , atribuită alungirii simetrice NO. Banda de la 830 cm^{-1} observată în toate cristalele și soluțiile conținând ionul NO_2^- , corespunzătoare deformării unghiului de valență, este mascată de banda dată de deformarea legăturii C—H în afara planului. Vibrația de valență asimetrică NO are loc, după unii autori, tot în jurul valorii de 1300 cm^{-1} .

Partea experimentală

Reacțiile în care s-a folosit tribenzilarsina liberă s-au efectuat în atmosferă de azot pentru a evita formarea tribenzilarsinoxidului. Solvenții întrebuițați au fost reactivi de calitate p.a. Spectrele de absorbție în infraroșu au fost înregistrate cu un aparat „Specord” 75 (pastilă de bromură de potasiu); momentele de dipol electric s-au determinat cu ajutorul unui dipolmetru DM 01 (WTW), iar conductibilitățile electrice cu ajutorul unui conductometru „Radelkis”.

1. *Diclorobis(tribenzilarsin) paladiu (II)*. La soluția apoasă (5 ml) de diclorură de paladiu (0,177 g; 1 mmol), obținută prin dizolvarea la cald a sării în prezența a 2 picături de HCl 12N, se adaugă sub agitare, atmosferă de azot, o soluție (20 ml) de tribenzilarsină (0,796 g; 2 mmol) în acetonă. La refluxare culoarea soluției devine galben-portocalie și prin concentrare până la circa 10 ml se depun cristale galben-portocalii ale compusului. Se recrystalizează din clorură de metilen (Randament 0,77 g; 90 %).

2. *Dibromobis(tribenzilarsin) paladiu (II)*. La soluția în acetonă (25 ml) a cloroderivatului obținut mai sus (0,87 fg; 1 mmol) se adaugă o soluție apoasă (5 ml) de bromură de litiu (1,7 g). Se încălzește pe baie de apă până ce volumul soluției scade la aproximativ 15 ml. La răcire se depun cristale brune care se recrystalizează din clorură de metilen (0,85 g; 94 %).

3. *Diiodobis(tribenzilarsin) paladiu (II)* și 4. *Dinitrobis(tribenzilarsin) paladiu (II)* se obțin asemănător bromoderivatului, utilizând iodură de sodiu, respectiv azotit de sodiu în locul bromurii de litiu. Ultimul compus se separă la concentrarea soluției la mai puțin de 5 ml. (90 %). Primul compus se obține cu randament cantitativ sub formă de paiete roșu-vișiniu.

5. *Dicloro-μ,μ'-diclorobis(tribenzilarsin) dipaladiu (II)*. La soluția apoasă (5 ml) de diclorură de paladiu (0,35 g; 2 mmol) obținută prin dizolvarea la cald a sării în prezența a 2 picături de HCl 12N, se adaugă sub azot și agitare magnetică 0,746 g (2 mmol) tribenzilarsină în 15 ml acetonă. Se refluxează 10 min., se adaugă 15 ml alcool etilic și se răcește la gheață; compusul se separă sub formă de pulbere cristalină de culoare brună (0,76 g; 70 %). Aceeași combinație se obține și dacă se refluxează în acetonă suspensia diclorobis (tribenzilarsin) paladiului și diclorurii de paladiu în raport molar de 1:1.

6. *Dicloropiridintribenzilarsinpaladiu (II)*. La suspensia în clorură de metilen a compusului dinuclear (1,05 g; 1 mmol) se adaugă la temperatura camerei, sub agitare puternică, cantitatea strict stoechiometrică de

piridină (0,18 ml; 2 mmol). Se obține o soluție galbenă, clară, din care la concentrare se depun cristale galbene ale compusului (1 g; 80 %).

7. *Diclorotribenzilarsintrifenilarsinpaladiu (II)* și 8. *Diclorotribenzilarsintrifenilfosfinpaladiu (II)* se obțin asemănător, folosind cantități strict stoechiometrice de trifenilarsină, respectiv trifenilfosfină.

Concluzii

1. S-au obținut combinații complexe ale paladiului (II) cu tribenzilrasina de tipurile: $[PdX_2L_2]$ și $[Pd_2X_4L_2]$.

2. Combinațiile complexe dinucleare își scindează punțile de halogen în prezența aminelor sau fosfinelor și arsinelor terțiare conducând la combinații complexe mononucleare $[PdX_2LL']$.

BIBLIOGRAFIE

1. D. Negoiu, V. Șerban, *Anale Univ. București, Seria Chimie*, 18 (1), 64 (1969); 18 (2), 113 (1969); 19 (2), 45 (1970); *Rev. Roum. Chim.*, 16 (9), 1347 (1971).
2. D. Negoiu, I. Șerban, *Anale Univ. București, Seria Chimie*, 19 (1), 10 (1970); 21 (1), 37 (1972); *Bul. Inst. Politehnic București, Seria Chimie-Metalurgie*, 62 (1), 25 (1980); 62 (2), 55 (1980); 62 (3), 30 (1980).
3. L. F. Druding, S. I. Shupeck, *J. Chromatog.*, 24, 3491 (1966); D. C. Goodall, *J. Chem. Soc. (A)*, 887 (1968); A. Marbach, Y. L. Pascal, *Compt. Rend.*, C268, 1074 (1969);
4. D. T. Clark, K. B. Dillon, H. R. Thomas, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton*, 250. (1979)
5. V. Șerban, I. Șerban, În curs de publicare

Composés de coordination du palladium (II) avec la tribenzylarsine

On a préparé des composés de types PdX_2L_2 ($X = Cl, Br, I, NO_2^-$; $L = As(CH_2C_6H_5)_3$), $Pd_2X_4L_2$ ($X = Cl$; $L = As(CH_2C_6H_5)_3$) et PdX_2LL' ($X = Cl, L = As(CH_2C_6H_5)_3$; $L' = py, As(C_6H_5)_3, P(C_6H_5)_3$). Le chlorure du premier type a été obtenu à partir du diclorure de palladium et la tribenzylarsine; les autres dérivés ont été préparés par métathèse. La fission des ponts halogène des complexes dinucléaires conduit aux composés mononucléaires PdX_2LL' .

produit 40-48 ml; 2 mmol). Se obtient le complexe cristallin, blanc, dans une teneur de 50-60%.

5. *Palladiumbis(2-quinolécarboxylate) (II)* et *8-quinolécarboxylatebis(2-quinolécarboxylate) (II)* se obtiennent, respectivement, sous forme de cristaux blancs, respectivement de cristaux blancs.

Conclusion

1. On a obtenu complexes des palladium (II) en triazoles.
2. Les complexes obtenus ont été caractérisés par les données de la spectroscopie infrarouge et les données de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.
3. Les complexes obtenus ont été caractérisés par les données de la spectroscopie infrarouge et les données de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
2. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
3. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
4. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
5. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
6. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
7. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
8. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
9. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.
10. J. Koci, *J. Organomet. Chem.*, 1967, 11, 111.

Complexes de coordination du palladium (II) avec les triazoles/benzotriazoles

On a préparé des complexes de palladium (II) avec les triazoles/benzotriazoles. Les complexes obtenus ont été caractérisés par les données de la spectroscopie infrarouge et les données de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire. Les complexes obtenus ont été caractérisés par les données de la spectroscopie infrarouge et les données de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

C.Z.: 66.096.5

A STOCHASTIC MODEL OF SOLIDS MIXING IN FLUIDIZED BEDS

O. IORDACHE, M. MIHAI *

The stochastic model presented here is available to describe the eddy motion in a fluidized bed resulted from an exchange of solid particles between a downflow and upflow phase as well as the mixing in large units where a gross circulation pattern with smaller scale mixing superimposed on it was evidenced.

A new type of stochastic models is proposed here as an attempt to treat the particles mixing in fluidized beds. Such models can describe transfer phenomena in which the particles pass from one component process to another according to stochastic rules. The resulting „polisto-chastic” process appears as the stochastic superposition of more elementary component processes [1].

The presented here model is available to describe the counter current flow systems in which eddy motion in the bed results from an exchange of solids between a downflow and an upflow phase as well as the mixing in large units where a gross circulation pattern with smaller scale mixing superimposed on it was evidenced [2].

The model. Let us denote by K the (given) set of all possible component processes, by p_{ij} the probability that during Δt the particle pass from i to j , $i, j \in K$, by $p_i(\Delta x_m)$ the probability that, conditional on $i \in K$, the particle performs a jump of (random) amplitude Δx_m and by $u_i(x, t)$ the probability that a particle arrives in the x position at the moment t following the i component process.

We observe that the particle arrives in x at the moment $t + \Delta t$ if it was in $x - \Delta x_m$ at t but during Δt performs a jump of amplitude Δx_m and comes from the j process to the i process with probability $p_{ji}p_i(\Delta x_m)$. The functional relation is therefore:

$$u_i(x, t + \Delta t) = \sum_m \sum_j u_j(x - \Delta x_m, t) p_{ji} p_i(\Delta x_m) \quad (1)$$

Evidently, due to the stochastic character of the transition probabilities:

$$\sum_j p_{ij} = 1; \quad \sum_m p_i(\Delta x_m) = 1 \quad (2)$$

Manuscript received 22 March 1981

* Lecturer; Assistant, Chair of Chemical Engineering

Particular cases. In the sequel we consider some particular cases of the general model (1).

1. In the so-called backmixing model the eddy motion is represented by the combination of a vertical flow and a horizontal exchange of material. Let us denote by v_1 and v_2 the velocities of the upflow and downflow phase respectively [2]. In this case :

$$p_i(\Delta x_m) = \begin{cases} 1; & \Delta x_m = v_i \Delta t; \quad i = 1, 2 \\ 0; & \text{at rest} \end{cases} \quad (3)$$

We consider that the exchange of material between the two phases is Markovian that is :

$$p_{ij} = a_{ij} \Delta t; \quad i, j = 1, 2 \quad (4)$$

where the constants a_{ij} denote the rates of transition from v_i to v_j . By using (1-4) as well as the series expandings :

$$u_i(x \pm \Delta x_m, t) = u_i(x, t) \pm \Delta x_m \frac{\Delta u_i}{\Delta x} + \frac{\Delta^2 x_m}{2} \frac{\Delta^2 u_i}{\Delta x^2} \pm \dots \quad (5)$$

in which we replace Δx_m by $v_i \Delta t$ we obtain the system :

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} - a_{12} u_1 + a_{21} u_2 \quad (6)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = -v_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} - a_{21} u_2 + a_{12} u_1$$

The sum $u_1 + u_2 = u(x, t)$ giving us the probability that the particle is in x at t obeys :

$$\begin{aligned} (a_{12} + a_{21}) \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + (v_1 + v_2) \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} + v_1 v_2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \\ + (a_{12} v_2 + a_{21} v_1) \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

In the absence of bubbles as in some liquid-fluidized beds mixing can be approximated by a diffusive mechanism [2, 3]. If such a model is valid eq. (7) suggests us a mean velocity :

$$w = \frac{a_{12} v_2 + a_{21} v_1}{a_{12} + a_{21}} \quad (8)$$

and a mixing coefficient :

$$E = - \frac{v_1 v_2}{a_{12} + a_{21}} \quad (9)$$

Because in a fluidized bed $w = 0$ from (8) and (9) we obtain :

$$E = \frac{v_2^2 a_{12}}{a_{21}(a_{12} + a_{21})} = \frac{v_1^2 a_{21}}{a_{12}(a_{12} + a_{21})} \quad (10)$$

a result comparable with the predictions of backmixing models [2].

2. Let us consider now the case in which the particles are subjected to a small scale to a random process that can be approximated with a diffusion one. At a greater scale a circulation is superimposed on it. In this work we consider that the gross circulation is of the square cell type.

The physical picture of the gross circulation is that of a particle moving in a straight line at one of two possible speeds $+v$ and $-v$ and changing speed at random according to a Markovian connexion process.

Remembering that a diffusion process is the continuous counterpart of a random work in which the particles move during Δt to the right or to the left with a spatial step Δx we have as probability of jumps :

$$p_i(\Delta x_m) = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{if } \Delta x_m = (-1)^i v \Delta t + \Delta x_i \\ \frac{1}{2} & \text{if } \Delta x_m = (-1)^i v \Delta t - \Delta x_i \\ 0 & \text{in rest} \end{cases} \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

The step Δx_m in (11) contain the gross circulation contribution $\pm v \Delta t$ and the diffusional one; $\pm \Delta x_i$.

Using the same Markovian hypothesis (4) and the expansions (5) we obtain from (1) and (11) the model :

$$\begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial t} &= -v \frac{\partial u_1}{\partial x} + E_1 \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} - a_{12} u_1 + a_{21} u_2 \\ \frac{\partial u_2}{\partial t} &= v \frac{\partial u_2}{\partial x} + E_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - a_{21} u_2 + a_{12} u_1 \end{aligned} \quad (12)$$

where :

$$E_i = \lim_{\Delta x_i, \Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x_i^2}{2 \Delta t}; \quad i = 1, 2 \quad (13)$$

By eliminating u_1 (or u_2) in (12) we obtain an equation for $u = u_1 + u_2$. As for (17) we retain only the convection and the mixing coefficients that is the coefficient of $\frac{\partial}{\partial x}$ and $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$. We obtain :

$$w = \frac{v(a_{21} - a_{12})}{a_{12} + a_{21}} \quad (14)$$

$$E = \frac{E_1 a_{21} + E_2 a_{12} + v^2}{a_{12} + a_{21}} \quad (15)$$

Because $w = 0$ we have $a_{12} = a_{21} = a$ and supposing also that $E_1 = E_2 = E_0$ that is, the upward and downward particles have the same small scale diffusivity, we obtain :

$$E = E_0 + \frac{v^2}{2a} \quad (16)$$

Therefore the total mixing coefficient appears as the sum of the „proper” small scale diffusivity and a supplementary term due to the cellular motion at a greater scale.

Particular forms at (16) depends on physical hypothesis about the rate a , of component processes changes.

3. If we consider that the diffusional type motion occurs only in the dense phase as in the so-called „dense phase diffusion model” developed by May and van Deemter (see [2]) we have :

$$p_1(\Delta x_m) = \begin{cases} 1; & \Delta x_m = v_1 \Delta t \\ 0; & \text{in rest} \end{cases}$$

$$p_2(\Delta x_m) = \begin{cases} \frac{1}{2}; & \text{if } \Delta x_m = v_2 \Delta t + \Delta x_2 \\ \frac{1}{2}; & \text{if } \Delta x_m = v_2 \Delta t - \Delta x_2 \\ 0; & \text{in rest} \end{cases}$$

(21) The corresponding system obtained by the previously used methods is:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = -v_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} - a_{12} u_1 + a_{21} u_2$$

$$(22) \quad \frac{\partial u_2}{\partial t} = -v_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} - E_2 \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} - a_{21} u_2 + a_{12} u_1$$

where :

$$E_2 = \lim_{\substack{\Delta x_2 \rightarrow 0 \\ \Delta t \rightarrow 0}} \frac{\Delta x_2^2}{2\Delta t}$$

The drift and the mixing coefficients are :

$$w = \frac{v_1 a_{21} + v_2 a_{12}}{a_{12} + a_{21}}$$

$$E = \frac{a_{12} E_2 - v_1 v_2}{a_{12} + a_{21}}$$

Two limiting cases. There are two limiting cases that can be treated in a very simple manner.

If different particles associations keep their individuality without any change during the motion along the inside paths of the squarecell we have $2a = \frac{l^2 v}{l}$ where l is the cell lengths. Such a hypothesis is similar to the Higbie penetration one [4]. The inverse value of $2a$ is interpreted in our theory as the average time necessary for a particle to move from the velocity v to $-v$. Because the particles have different positions their mean path is $l/2$. Using such hypothesis we obtain from (16) :

$$E = E_0 \left(1 + \frac{P_e}{2} \right) \quad (17)$$

where :

$$P_e = \frac{vl}{E_0}$$

If the particles associations are completely refreshed during their inside motion we can obtain by using the mixing time

$$\theta = \frac{1}{2a} = \frac{l^2}{2E_0} \quad [4] \text{ that :}$$

$$E = E_0 \left(1 + \frac{P_e^2}{2} \right) \quad (18)$$

We observe that (18) is a Danckwerts renewal hypothesis type, and that the obtained eq. (18) is similar to that obtained by Taylor in their studies about dispersion [5]. In their analysis Taylor ignores the small scale diffusivity E_0 as pointed out by Aris who showed that the mixing from small and great scale are additive [5].

Comments and conclusions

The mechanism of solid mixing in a fluidized system is complex and cannot be described completely in terms of a diffusion type equation. But such an equation approximates a hyperbolic equations as (7).

The presented here eq. (10) is similar to those obtained by Latham et al. or by van Deemter (see [2]) in their backmixing counter-current models. As a difference in our model the solids exchange is assumed to occur at different rates between the two phases. A parabolic dependence of velocity as in (10) seems to be confirmed by Kunii et al. experiments (see [2]).

Equations as (15–18) illustrates the additivity of mixing occurring at different scale (in our case the homogeneous diffusivity and the dispersion due to bulk cellular motions). Correlations of the same type have been used by Schugerl and Zuideweg (see [2]) in their gasmixing studies. In estimating the values of the parameter we have considered that the radial diffusivity E_r equal the axial diffusivity E_0 . If we take into account the anisotropy of the bed instead of (18) we must use:

$$E = E_0 + \frac{v^2 L^2}{2E_r}$$

as in the Schugerl's correlations.

While the presented here theories have not gained in all details and experimental evidence does seem to be good working approximations.

Such fundamental approach based in principle on the polystochastic models can be fruitfully applied to some questions that a few years ago were completely empirical.

REFERENCES

1. Iordache, O., „Polystochastic processes applied in transfer phenomena. Edit. Academiei, București, 1981”.
2. Potter, O. E., Mixing, in „Fluidization”, Davidson, J. F. and Harrison, D., ed., Academic Press, London and New York, 1971.
3. Richardson, J. F., Incipient fluidization and particulated systems, in „Fluidization”, Davidson, J. F. and Harrison, D. (Ed.), Academic Press, London and New York, 1971.
4. Kafarov, V., „Fundamentals of Mass Transfer”, Mir Publishers, Moscow, 1975.
5. Aris, R., „Mathematical modelling techniques”, Pitman, London, 1978.
6. van Deemter, J. J., The Counter-current flow model of a gas-solids fluidized bed in Drinkenburg A.A.H. (Ed.) Proc. Internat. Symp. on Fluidization, Netherlands Univ. Press, Amsterdam, 1967.

Un model stochastic al amestecării solidelor în straturile fluidizate

Modelul stochastic prezentat în lucrare este util pentru descrierea mișcării turbulente care apare în straturile fluidizate, ca urmare a schimbului de particule solide între o fază ascendentă și una descendentă și pentru descrierea amestecării în utilaje mari la care au fost evidențiate macrocirculații peste care se suprapun procese de microamestecare.

C. Z.: 541.128:548
543.2

DETERMINAREA DIMENSIUNILOR CRISTALITELOR ÎN CATALIZATORII $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ȘI Ag/SiC PRIN METODA DIFRAȚIEI RAZELOR X

V. POPA, I. SĂLĂGEANU *

În lucrarea de față se prezintă determinarea dimensiunilor cristalitelor în doi catalizatori industriali suportați. Se observă că singura metodă care dă rezultate bune este cea bazată pe analiza Fourier a maximelor de difracție. Se discută comparativ rezultatele obținute prin mai multe metode. În cazul catalizatorului $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se propune o metodă de determinare „în situ” a dimensiunilor cristalitelor de platină.

Introducere

În cazul catalizatorilor metalici suportați, una din metodele folosite pentru determinarea dimensiunii medii a particulelor fazei active se bazează pe lărgirea maximelor de difracție a razelor X(1). Această metodă extrem de rapidă și comodă prezintă unele dezavantaje legate în primul rând de necesitatea separării metalului de suport în cazul catalizatorilor ce conțin proporții mici de fază activă și în situațiile în care maximele de difracție ale metalului și ale suportului se suprapun (2,3). În aceste cazuri raportul semnal-zgomot este foarte mic și conduce la erori în evaluarea dimensiunilor particulelor metalice. Separarea metalului prin dizolvarea selectivă a suportului conduce la îmbunătățirea substanțială a raportului semnal-zgomot, dar poate produce o denaturare a rezultatelor datorită aglomerării, sau, dimpotrivă, a separării particulelor metalice starea lor diferind de cea pe care au avut-o pe suprafața catalizatorului.

În lucrarea de față am efectuat determinarea „în situ” a dimensiunilor medii ale particulelor de metal în catalizatori de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ și Ag/SiC pe baza lărgirii maximelor de difracție a razelor X. Pentru a îndalța inconvenientul sus-menționat am evitat dizolvarea selectivă a catalizatorului prin îmbunătățirea raportului semnal-zgomot în obținerea spectrelor de difracție. De altfel această condiție a fost impusă și de natura celui de al doilea catalizator studiat.

Partea experimentală

S-au studiat catalizatorii Pt/Al₂O₃ cu un conținut de 0,35 % Pt și Ag/SiC cu un conținut de 8 % și de 20 % Ag.

Difractogramele au fost obținute cu un difractometru Philips cu goniometru vertical și contor proporțional; s-a folosit radiația CuK_α. Prin reglarea fantelor de divergență, împrăștiere și de primire, precum și a constantei de timp și a vitezei de baleiere s-a realizat un raport optim semnal-zgomot.

Lărgirea instrumentală a fost determinată cu ajutorul unei probe de siliciu policristalin, folosindu-se maximul de la $2\theta = 47,3^\circ$ ($d = 1,92\text{\AA}$).

Rezultate și discuții

1. Analiza Fourier a maximelor de difracție

Pentru caracterizarea dimensiunii medii a cristalelor se pot folosi două modalități distincte prin definiție (1):

$$\bar{M} = \int M g(M) dM$$

și

$$\frac{1}{M_1} = \int \frac{1}{M} g(M) dM$$

unde M este dimensiunea curentă a unei cristalite, iar $g(M)$ este funcția de distribuție a dimensiunilor. Cele două dimensiuni medii sînt corelate cu maximul de difracție și cu transformata Fourier a acestuia după cum urmează:

$$\bar{M} = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

$$M_1 = - \frac{V(0)}{(dV/dM)_{M=0}} \quad (2)$$

unde λ este lungimea de undă a radiației folosite, β — semilărgimea integrală a maximului de difracție, θ unghiul Bragg corespunzător, $V(M)$ partea reală a transformatei Fourier a maximului de difracție.

Pentru calculul transformatei Fourier s-a împărțit domeniul unghiular corespunzător maximului în 100 de intervale egale, iar intensitățile $i(s)$ ale fiecărui domeniu au fost introduse în formulele:

$$V(t) = \sum_s i_1(s) \cos 2\pi s t + i \sum_s i_1(s) \sin 2\pi s t$$

$$W(t) = \sum_s i_0(s) \cos 2\pi s t + i \sum_s i_0(s) \sin 2\pi s t$$

unde $V(t)$ este transformata maximului analizat, iar $W(t)$ este transformata etalonului. Partea reală a transformatei profilului real are expresia :

$$V_r(t) = \frac{V_r W_r + V_i W_i}{W_r^2 + W_i^2}$$

unde indicii r și i se referă la părțile reale, respectiv imaginare ale transformatelor.

Pentru calculul semilărgimii integrale a maximului de difracție s-a reconstituit acesta printr-o transformare Fourier dublă.

2. Catalizatorul Pt/Al₂O₃

S-a folosit un catalizator Sinclair-Baecker cu 0,35 % Pt. Datorită suprapunerii parțiale a maximelor de difracție ale platinei și aluminei, într-o primă etapă s-a evaluat cu aproximație dimensiunea medie a cristalitelor de platină folosind formula Scherrer. În felul acesta s-a obținut o valoare în jurul a 20 Å. Nu s-a putut face o analiză Fourier a maximului cel mai intens ($d = 2,27$ Å) datorită suprapunerii sale cu maximul suportului ($d = 2,39$ Å). Pentru a obține informații mai precise asupra dispersiei platinei s-a studiat dimensiunea medie a particulelor de suport prin analiza Fourier a maximului $2\theta = 45,8^\circ$ ($d = 1,98$ Å). Aplicând formulele (1) și (2) s-a obținut atât pentru $\bar{M}$ cât și pentru $\bar{M}_1$ valoarea de 43 Å, ceea ce denotă o distribuție strânsă a cristalitelor în jurul dimensiunii medii.

Este greu de presupus că dimensiunile cristalitelor de metal depus pe suport sînt mai mari decît cele ale acestuia; rezultă că dimensiunile cristalitelor de platină sînt cuprinse între 20 și 40 Å, ceea ce concordă foarte bine cu rezultatele din literatură obținute pentru același catalizator prin metoda microscopiei electronice (3).

3. Catalizatorul Ag/SiC

S-au folosit catalizatori de Ag/SiC cu conținut de 8 % și 20 % argint. Pentru analiza Fourier s-a ales maximul de difracție al argintului $2\theta = 44,3^\circ$ ($d = 2,04$ Å), acesta fiind cel mai bine izolat între maximele suportului.

În figura 1 sînt reprezentate părțile reale ale transformatelor Fourier pentru cei doi catalizatori; în figura 2 este reprezentat profilul real al maximului de difracție obținut prin două transformări Fourier succesive pentru catalizatorul cu 8 % Ag —, iar în figura 3 profilul real pentru catalizatorul cu 20 % Ag.

Dimensiunile medii $\bar{M}$ și $\bar{M}_1$ calculate sînt date mai jos :

Catalizator	$\bar{M}$	$\bar{M}_1$
8 % Ag	231 Å	134 Å
20 % Ag	238 Å	147 Å

Diferențele constante între valorile $\bar{M}$ și $\bar{M}_1$ indică în mod clar o distribuție largă a dimensiunilor particulelor de argint. Datorită erorilor introduse prin suprapunerea cu maximele suportului nu s-a putut deter-

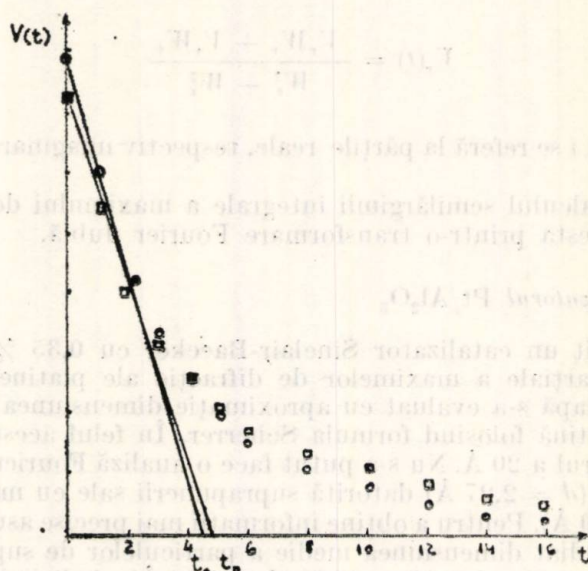


Fig. 1. Transformatele Fourier ale profilului de difracție pentru catalizatorii Ag/SiC

○ 8% Ag
□ 20% Ag

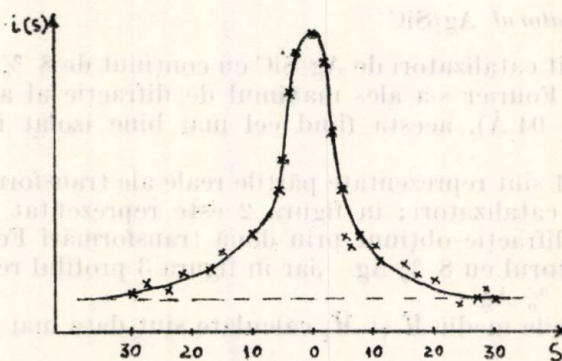


Fig. 2. Profilul real a maximumului de difracție analizat pentru catalizatorul 8% Ag/SiC;
 $\beta_i = 0,007214$ rad

mina cu suficientă precizie funcția de distribuție $g(M)$, care presupune o dublă derivare grafică a transformatelor Fourier ale profilelor respective.

Aceste rezultate confirmă alegerea lui M_1 ca dimensiune medie caracteristică, deoarece aceasta pe de o parte se determină cu precizie mai mare, implicând o singură transformare Fourier, iar pe de altă parte este în mai bună concordanță cu concentrația de argint depus pe suport.

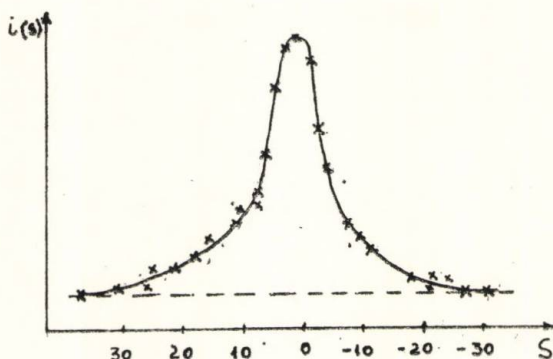


Fig. 3. Profilul real al maximumului de difracție analizat pentru catalizatorul 20 % Ag/SiC; $\beta_i = 0,00698$ rad

Concluzii

1. În cazul unei distribuții strânse a dimensiunilor cristalitelor se poate folosi drept dimensiune caracteristică oricare din mărimile $\bar{M}$ și $\bar{M}_1$.

2. În cazul unei distribuții largi, situație ilustrată de catalizatorii de argint studiați, caracteristică este doar mărimea medie $\bar{M}_1$.

3. Folosirea formulei Scherrer pentru calculul dimensiunilor medii conduce la rezultate nesemnificative, care nu au fost prezentate în lucrarea de față.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964
2. P. Păușescu, R. Mănăilă, M. Popescu, E. Jijovici, *J. Appl. Cryst.*, 7, 281 (1974)
3. S. Sawruk, A. Rohman, G. Kokotailo, *J. Catalysis*, 40, 379 (1975)

The Determination of Small Size Particle in the Pt/Al₂O₃ and Ag/SiC Catalysts by the X-Ray Diffraction Method

In this paper it is presented the determination of small size particles in two supported industrial catalysts. The only method that gives good results is the one based on the Fourier analysis of the diffraction lines. There are comparatively discussed the results obtained by several methods. In the case of Pt/Al₂O₃ catalyst it is proposed a method for the determination „in situ” of the platinum small size particles.

METALURGIE

C.Z. : 669.14

**DETERMINAREA UNOR CARACTERISTICI STRUCTURALE ALE
OȚELULUI DURIFICABIL PRIN PRECIPITARE 17.4.PH**

N. GERU, D. CHIRCĂ, GEORGETA COSMELEAȚĂ *

În lucrare sunt prezentate rezultatele determinărilor unor caracteristici structurale ale oțelului durificabil prin precipitare 17.4.PH. Au fost efectuate determinări în vederea stabilirii punctelor critice de transformare în stare solidă, microdistribuției elementelor de aliere Cu, Cr, Ni pe raza probei și analiza difrac-tometrică.

Generalități

Necesitatea obținerii de materiale rezistente la coroziune generală și locală, la rupere, la oboseală, la uzură a crescut mult în ultimul timp. În această situație s-a impus atenția asupra cercetărilor privind posibili-tățile de folosire a oțelurilor inoxidabile durificabile prin precipitare.

În această lucrare se prezintă rezultatele determinărilor unor carac-teristici structurale ale oțelului durificabil prin precipitare 17.4.PH. Cercetările experimentale efectuate au avut drept obiectiv :

- determinarea punctelor critice de transformare în stare solidă ;
- microdistribuția elementelor de aliere : Cu, Cr, Ni ;
- analiza difractometrică.

Material și metoda de cercetare

Șarjele din care s-au prelevat probele pentru cercetări experimentale au fost elaborate într-un cuptor de inducție în vid (IS III/5), variind com-poziția chimică (în special, elementele cu influență mai mare asupra struc-turii oțelului — C, Cr, Cu, Ni) în condiții bune de lucru folosind aceleași materiale și tehnologie de elaborare și turnare.

Lingourile turnate au fost lăsate să se răcească lent în groapa cu nisip, după care au fost controlate vizual privind calitatea suprafeței și s-a prelevat span pentru analiza chimică finală.

Încălzirea lingourilor în vederea forjării s-a efectuat în cuptoare tip cameră cu flacără directă. Forjarea la ciocanul de 500 Kg, acționat cu

aer comprimat. s-a făcut în condițiile preconizate prin tehnologia experimentală. După forjare, barele obținute s-au răcit rapid, în aer pînă la aproximativ 500 °C, apoi s-au introdus într-un cuptor (IPP-1) încălzit electric, cu circulație de aer cald, preîncălzit la 350°C. S-a menținut temperatura respectivă timp de 1 1/2h după care, cu cuptorul încins — oprit — s-a lăsat să se răcească lent cînd temperatura cuptorului a scăzut sub 100°C, barele s-au scos în aer.

Din barele obținute pentru trei șarje reprezentative (privind conținuturile de ferită : H 707 — 2 %; H713 — 7 % și H740 — 1 %) s-au preluat probe pentru care s-au efectuat :

— Analize dilatometrice folosind un dilatometru Leitz, pentru stabilirea valorilor punctelor critice de transformare la încălzirea și răcirea oțelului.

— Microdistribuția (imagine de electroni secundari și profilul concentrației) elementelor de aliere, Cu, Cr și Ni pe cota probei la $R = 0$, folosind microsonda JeEOL.

— Analiza difractometrică, efectuată cu difractometrul TUR.M.61, folosind radiație filtrată Fe_K .

Compozițiile chimice realizate la șarjele pentru care s-au efectuat cercetări experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Compozițiile chimice ale șarjelor experimentale

Compoziția chimică												
Nr. crt.	Șarja	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Nb	S	P	Al	Co
1	H707	0,01	0,31	0,95	16,93	3,50	3,50	0,244	0,010	0,021	0,013	0,017
2	H713	0,01	0,73	0,85	16,01	3,69	3,53	0,223	0,010	0,022	0,012	0,019
3	H740	0,06	0,76	0,76	15,80	3,80	4,10	0,272	0,008	0,022	0,061	0,020

Cercetări experimentale

Determinarea punctelor critice.

Temperaturile de transformare în stare solidă s-au determinat prin analiză dilatometrică pe un dilatometru Leitz, viteza de încălzire în toate cazurile de 2—3°C/minut și cu diferite viteze de răcire : 1—2°C/minut, 50—60 grade/minut și 300 grade/minut.

Au fost efectuate pentru șarje H707 cîte o dilatogramă pentru fiecare din cele trei viteze de răcire, iar pentru șarjele H740 și H713 cîte o dilatogramă numai pentru răcire foarte lentă (1—2 grade/minut) și răcire rapidă (300 grade/minut). Curbele dilatometrice sînt date în fig. 1, (1, b, c și d), iar valorile punctelor critice de transformare în tabelul 2.

Să remarcă faptul că spre deosebire de șarja H707 care prezintă la răcire numai transformare martensitică la șarjele H713 și H740 apar și transformări de tip intermediar, la șarja H740 transformarea intermediară depinzînd într-o măsură mică de viteza de răcire.

Tabelul 2

Valorile punctelor critice de transformare în stare solidă

Nr. crt.	Șarja	Ac_1 , °C	Ac_3 , °C	Transformare intermediară		M_s , °C		M_f , °C
				Viteza de răcire 1—2°C/min	Viteza de răcire 300°C/min	Viteza răcire 1—2°C/min	Viteza răcire 300°C/min	
1	H707	725	820	—	—	225	—	160
2	H713	720	820	600	520	240	80	—
3	H740	715	785	475	—	180	180	40

Din aceste date rezultă că din punct de vedere al transformării pentru austenitizare este suficientă o încălzire la temperatura de 815—850°C ($Ac_3 + 30^\circ\text{C}$) respectiv la temperatura de cca. $840^\circ\text{C} + 10^\circ$ pentru șarja de oțel.

Valoarea temperaturii mai sus menționate trebuie corectată ținând seama de necesitatea dizolvării complete a cuprului în austenită la încălzire. Din fig. 1 rezultă că pentru aceasta este suficientă o încălzire la cca. 850°C. În realitate, pentru oțelul dat (care în afară de Fe-Cu mai conține Cr, Ni, etc.) literatura de specialitate menționează că temperatura necesară pentru dizolvarea completă a cuprului este de minim 1030°C [1].

Referitor la încălzirea pentru călire se mai impune menționarea încă a unui aspect, respectiv acela că la viteze mici (sau la menținere) în domeniul temperaturilor de 955—1010°C se produce o desolubilizare (o precipitare a cuprului) [2], fapt ce impune adoptarea măsurilor practice corespunzătoare pentru evitarea acestui fenomen cu consecințe negative asupra caracteristicilor mecanice ale materialului în stare tratată.

Răcirea pentru călirea oțelului 17.4.PH nu impune viteze mari, din cauză că acest oțel nu suferă transformări intermediare decât la viteze de răcire foarte mici de ordinul 1—2°C/min. La viteze de răcire corespunzătoare răcirii în apă și ulei (pentru secțiuni mari) și respectiv în aer pentru secțiunile mici și mijlocii (cca. 100—150 mm diametru) austenita nu suferă la răcire nici o transformare, pînă la atingerea temperaturii punctului M_s cînd se transformă în martensită. Punctele M_s ale șarjelor cercetate, acoperind practic întregul domeniu de compoziție pentru această marcă de oțel, sînt cuprinse între 180—240°C (Tabelul 2).

Punctele de sfîrșit de transformare martensită (M_f) sînt plasate în intervalul 40—160°C, nefiind necesară aplicarea la călire a unei răcirii sub 0°C pentru evitarea austenitei reziduale.

În cazul răcirii cu o viteză foarte mică (1—2°C/min) la răcire se produce o „transformare intermediară” — vezi fig. 1 — în sensul că pe dilatogramă apare o inflexiune a curbei de variație a contracției la răcire.

În ceea ce privește transformările la încălzire, dilatogramele prezentate în fig. 1 nu permit nici o observație sau constatare în acest sens.

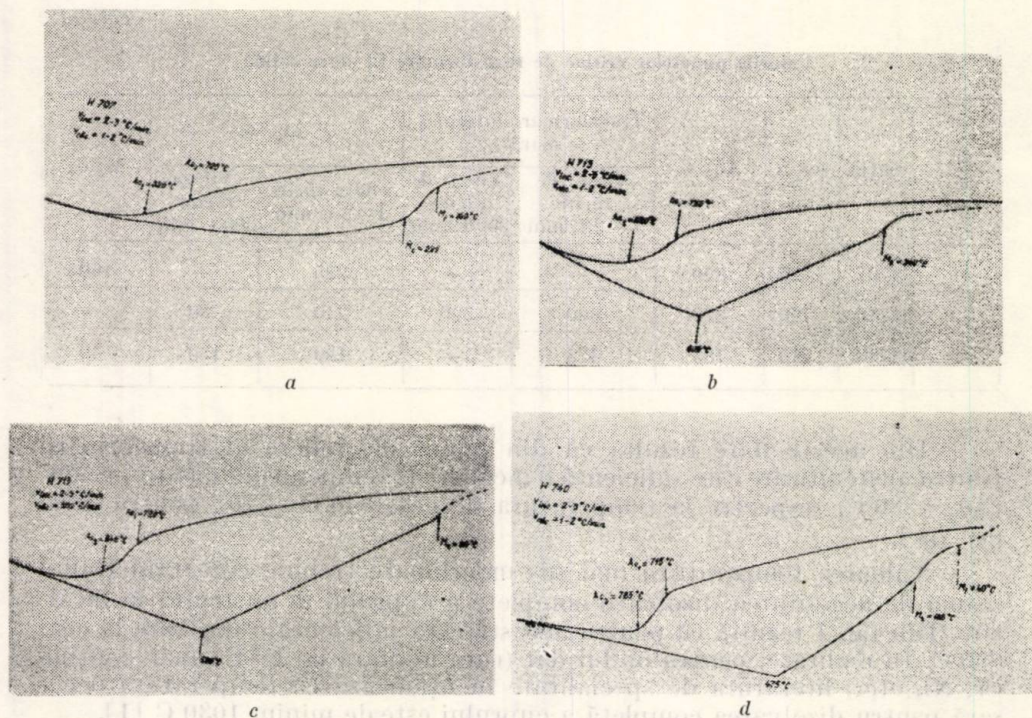


Fig. 1. Dilatograme: a) H 707; b) și c) H 713; d) H 740

Microsegregații.

S-a studiat microdistribuția (imaginea de electroni secundari și profilul concentrației) elementelor de aliere Cu, Cr, Ni pe raza probei la $R = 0$, $R = 1/2$ și $R = 1$. Se menționează că nu s-a avut în vedere locul de prelevare a probei și că acestea au fost în prealabil recoapte.

Imagina de electroni secundari și profilul concentrației pentru probele din cele trei șarje sînt date în fig. 2, 3 și 4. Se observă că: a) nu

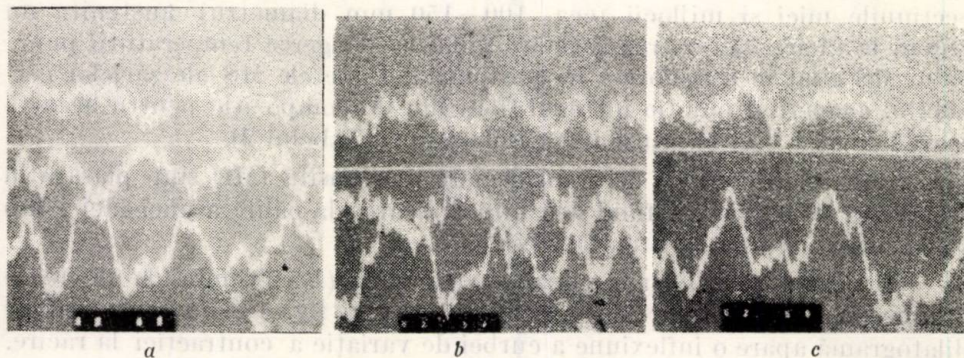


Fig. 2. Sarja H 707. Imagine de electroni secundari și profilul concentrației pentru Ni, Cr și Cu: a) $R = 0$; b) $R = 1/2$; c) $R = 1$

există diferențe sesizabile în distribuția elementelor pe raza probelor ; b) segregatia nichelului este de același sens cu a cuprului și inversă față de crom ; c) cele mai mici segregatii se constată la șarja H740 ; d) la

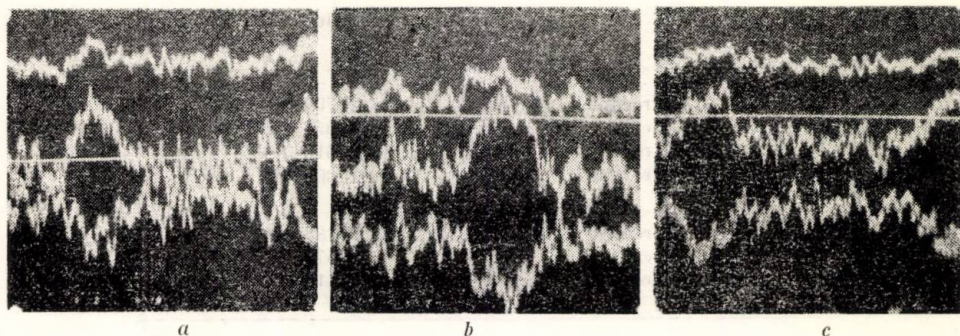


Fig. 3 Șarja H 713. Imagine de electroni secundari și profilul concentrației pentru Ni, Cr și Cu : a) $R = 0$; b) $R = 1/2$; c) $R = 1$

șarja H707 se constată abateri mai însemnate ale nichelului de la distribuția uniformă, iar la șarja H713 ale nichelului și cromului ; e) cele mai însemnate abateri de la distribuția uniformă se înregistrează la șarja H707.

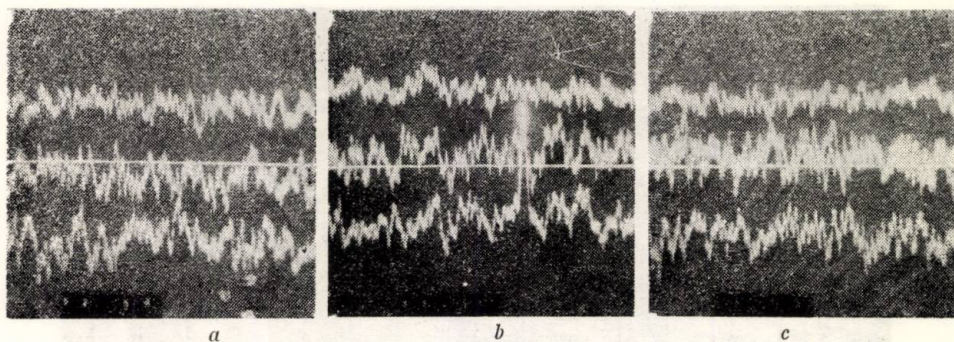


Fig. 4. Șarja H 740. Imaginea de electroni secundari și profilul concentrației ei pentru Ni, Cr și Cu : a) $R = 0$; b) $R = 1/2$; c) $R = 1$

Analiza difractometrică.

S-a efectuat cu difractometrul TUR.M.61 folosind radiația filtrată Fe_K .

Au fost trasate liniile de difracție $[110]$ pentru materialele H713 și H740 în stare recoaptă călită și revenită.

În fig. 5 și 6 sînt prezentate liniile de difracție (110) , iar lățimile acestora calculate în radiani sînt date în tabelul 3.

Pe baza lățimii calculate a liniilor $[110]$ se pot trage următoarele concluzii :

1). Starea de echilibru nu se atinge prin recoacere în condiții obișnuite, precipitatele formate rămînînd coerente cu matricea chiar la răcire cu viteză foarte mică (în cuptor) ;

Tabelul 3

Lățimile liniilor (110) de difracție pentru materialele din șarjele H713 și H740

Material	Starea	Lățimea liniei (110), radiani
H713	recopt 900°C	$2,762 \cdot 10^{-3}$
	călit 1040°C	$3,05 \cdot 10^{-3}$
	revenit 350°C	$2,616 \cdot 10^{-3}$
	revenit 590°C	$1,308 \cdot 10^{-3}$
H740	recopt 1040°C	$3,488 \cdot 10^{-3}$
	călit 1040°C	$3,579 \cdot 10^{-3}$
	revenit 550°C	$3,416 \cdot 10^{-3}$

2). Tensiunile de ordinul II existente în martensita rezultată prin răcire în aer și în soluția solidă obținută prin răcire în cuptor, sînt apropiate ca valoare.

3). Revenirea la temperaturi mai mari de 500°C aduce materialele H713 și H740 într-o stare cu tensiuni de ordinul II mult mai mici decît în cazul celor călite sau chiar recoapte.

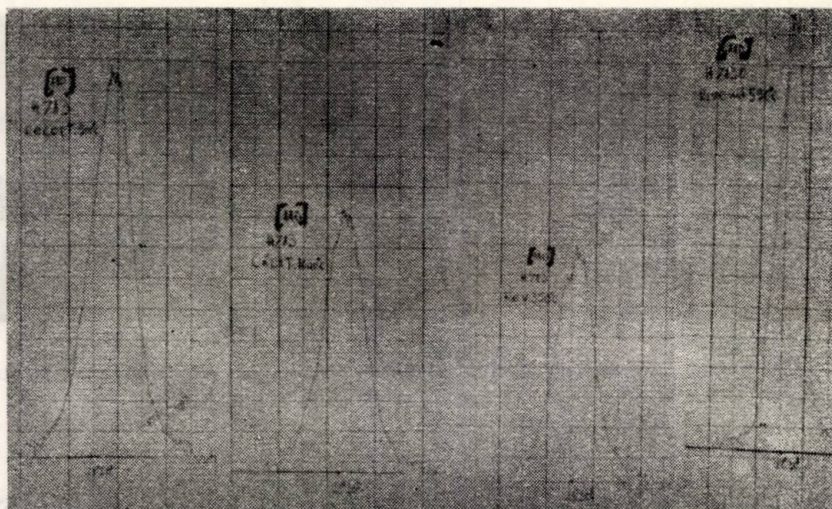


Fig. 5. Profilul liniilor (110) pentru materialul H 713

Concluzii și propuneri

În baza rezultatelor experimentale efectuate, corelat și cu datele din literatura de specialitate consultată, au rezultat următoarele :

— pentru călire este necesară încălzirea la o temperatură de min. 1040°C în vederea dizolvării complete a fazei ε în austenită, deși temperatura punctului de transformare $\alpha - \gamma$ este cuprinsă pentru compoziția

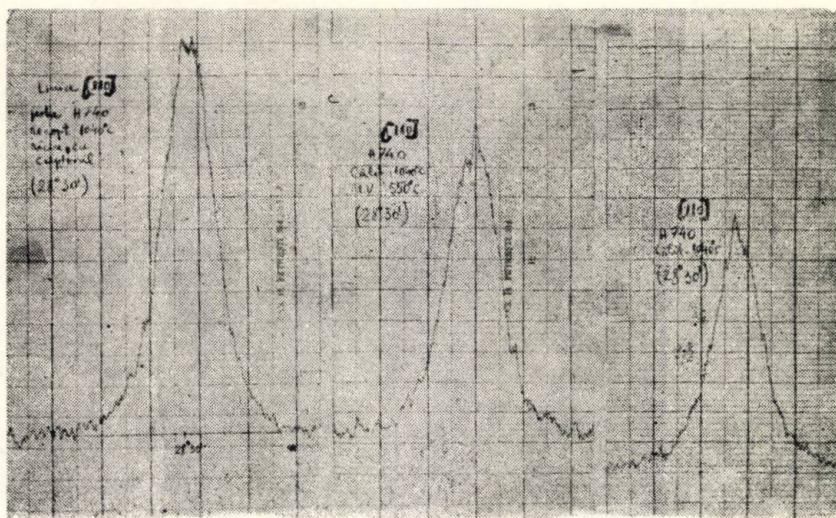


Fig. 6. Profilul liniilor (110) pentru materialul H 740

de marcă a acestui oțel la temperaturi de 785–800°C, iar conform unor date din literatură [4] până la 900° C

— răcirea pentru călire se poate face cu viteze relativ mici (ulei sau aer) intrucît oțelul nu are transformări intermediare, de tip perlitic sau bainitic;

— nu se impun, pentru evitarea austenitei reziduale răciri la temperaturi sub 0°C, deoarece temperatura punctului de sfîrșit de transformare martensitică (MF) este deasupra temperaturii ambiante (40–160°C), temperatura punctului $M_s = 180–240^\circ\text{C}$;

— îmbătrînirea, pentru realizarea ansamblului optim al proprietăților mecanice, să se efectueze la temperaturi cuprinse în domeniul: 500–600°C; la temperaturi sub 500°C starea tensională a oțelului este ridicată (din cauza legăturii coerente a fazei cu matricea), oțelul avînd o fragilitate ridicată, iar la temperaturi de ordinul 650°C, oțelul va avea proprietăți scăzute de rezistență și duritate, din cauza precipitărilor foarte intense și coalescenței fazei ϵ (structură lamelară, „pseudoperlitică”).

BIBLIOGRAFIE

1. * * *, Armco 17–4PH Stainless Steel Bar and Wire.
2. B. N. Daniloff, Metals Handbook, Cleveland, 1948, p. 1196.
3. * * * Metallovedenie i termicescaia obrabotka Spravocinic, tom. 1, p. 466, Mașghiz.
4. H. I. Rook, D. Kales, Metallurgical Transactions, vol. 5, 1974.
5. F. A. Ksenzuk, Producerea tablei din oțel inoxidabil, Moscova, Metallurgia, 1975.

The Determination Characteristics of the Structures of Hardenable Steel about Rushing 17.4.PH

This paper presents the results of the determinations characteristics of the structures of hardenable steel about rushing 17.4.PH.

The determinations were realised seeing to establish critical points of transformation in solid state microdistribution by speed elements Cu, Cr, Ni on surface boss diffractometric analysis.

C.Z.: 621.74: 669.14

STUDII PRIVIND COMPORTAREA OXIGENULUI ANTRENAT LA TURNARE ȘI EFECTUL SĂU ASUPRA FORMĂRII INCLUZIUNILOR ÎN OȚEL

V. BRABIE *

În lucrare se studiază modul de variație a oxigenului dizolvat în oțel în timpul suflării de oxigen în vederea simulării reoxidării.

Rezultatele experimentale arată posibilitatea suprasaturării cu oxigen a băii metalice în timpul suflării de oxigen.

Potențiale diferite de oxigen la începutul suflării influențează formarea incluziunilor nemetalice în oțel.

Considerații teoretice

După cum a fost arătat și într-o lucrare anterioară [1], mecanismul formării și creșterii macroincluziunilor este foarte complex, ca urmare a numărului mare de etape ce îl caracterizează. Fără a se da deci o explicație completă a acestui mecanism, se întilnesc în literatură mai multe opinii [2, 3, 4].

Scopul principal al acestei lucrări este de a exprima modul de variație a conținutului de oxigen dizolvat și de oxigen total, care se modifică în oțelul lichid în timpul suflării oxigenului în baie, utilizând o celulă galvanică. Vor fi, de asemenea, studiate modificările în distribuția incluziunilor în timpul și după suflarea de oxigen.

În aceste investigații va fi analizată comportarea oxigenului în diferite condiții de saturare a oțelului turnat. Principiile teoretice ale experimentărilor sînt în concordanță cu considerațiile arătate în fig. 1.

A). Oțelul lichid poate fi adus într-o stare de suprasaturare, întii echilibrîndu-l cu $M_x O_y$ pur la o temperatură: $T_{ech.} = 1650^\circ C$ și apoi răcindu-l foarte rapid la o temperatură mai joasă: $T = 1600^\circ C$.

Prin răcirea foarte rapidă vor fi obținute o cantitate de mici incluziuni în oțelul lichid, care pot favoriza nucleația (germinarea) eterogenă a incluziunilor în timpul suflării de oxigen.

În concordanță cu fig. 1, oțelul lichid va conține o cantitate de incluziuni corespunzătoare lui :

$\Delta O_{\text{incl}} = O_{\text{tot}}^{1600} - O_{\text{ech}}^{1600}$ care poate forma oxizi eterogeni în timpul insuflării de oxigen.

B) Topitura metalică considerată mai înainte poate fi adusă într-o stare de subsaturare întâi echilibrînd-o cu M_xO_y la o temperatură joasă T_{ech} și apoi încălzind-o rapid la o temperatură înaltă T . Topitura lichidă va fi subsaturată cu un conținut de oxigen de :

$\Delta O_{\text{sub.}} = O_{\text{sub.}}^{1600} - O_{\text{ech}}^{1600}$ care va permite conținutului de oxigen în topitura lichidă să crească pînă la O_{ech}^{1600} fără formare de oxizi.

Condițiile pentru germinarea omogenă vor fi atinse prin insuflarea de oxigen în topitura lichidă.

C) Topitura lichidă considerată va fi echilibrată la temperatura $T_{\text{ech}} = T = 1600^\circ\text{C}$, cînd va începe insuflarea de oxigen.

Rezultate experimentale

Fierul pur comercial utilizat în experimentări a avut următoarea compoziție :

C — 0,006 %	Si — 0,0001 %	Mn — 0,019 %
P — 0,003 %	S — 0,011 %	Cr — 0,01 %

Electrolitul solid utilizat a fost ZrO_2 stabilizat cu 3 la 4 % CaO .

În figura 2 se arată schematic celula galvanică utilizată, iar în fig. 3 se prezintă o schemă a cuptorului utilizat. Condițiile experimentale și metoda de cercetare au fost descrise în detaliu în lucrarea 5.

A) Echilibrarea topiturii la 1650°C cu răcirea rapidă la 1600°C

Modificarea compoziției chimice a oțelului topit în timpul și după insuflare este arătată în fig. 4. Comportarea oxigenului în timpul diferitelor etape este reprezentată în fig. 5.

Prin utilizarea unui microscop optic au fost numărate incluziunile mai mari de $10\ \mu\text{m}$. Fig. 6 prezintă rezultatele obținute.

B) Echilibrarea topiturii la 1550°C și apoi încălzirea rapidă la 1600°C

Comportarea oxigenului în timpul diferitelor etape este arătată în fig. 7.

Oxigenul total și activitatea oxigenului nu s-au modificat vizibil în timpul încălzirii. Celula galvanică nu a evidențiat nici o modificare evidentă a activității oxigenului. Variația compoziției chimice și a oxigenului cu ajutorul celulei galvanice arată aproape același grad de creștere al oxigenului, 2 minute după începerea insuflării de oxigen. Investigațiile microscopice ale probelor luate în acest timp arată numai cîteva incluziuni mai mari de $10\ \mu\text{m}$. S-au obținut un număr mare de incluziuni mai mici de $10\ \mu\text{m}$. Incluziunile mai mari de $10\ \mu\text{m}$ au putut fi numărate la 4 minute după începerea insuflării cu oxigen, fig. 8.

C) *Echilibrarea topiturii la 1600C°*

Comportarea oxigenului este arătată în fig. 9. Oxigenul total a crescut treptat în timpul perioadei de insuflare. Activitatea oxigenului

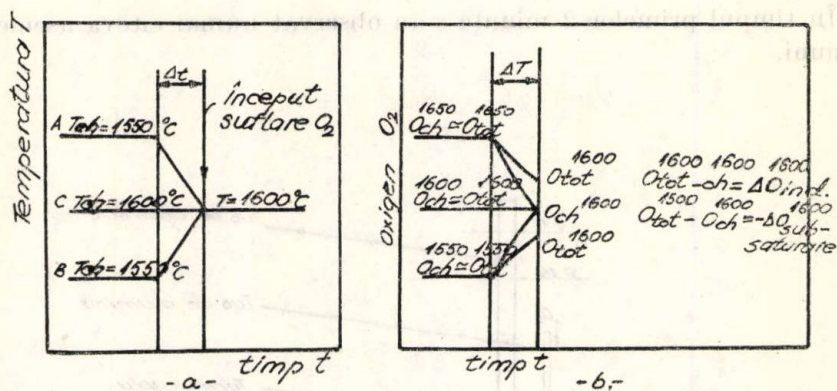


Fig. 1. Principiile teoretice ale experimentărilor.

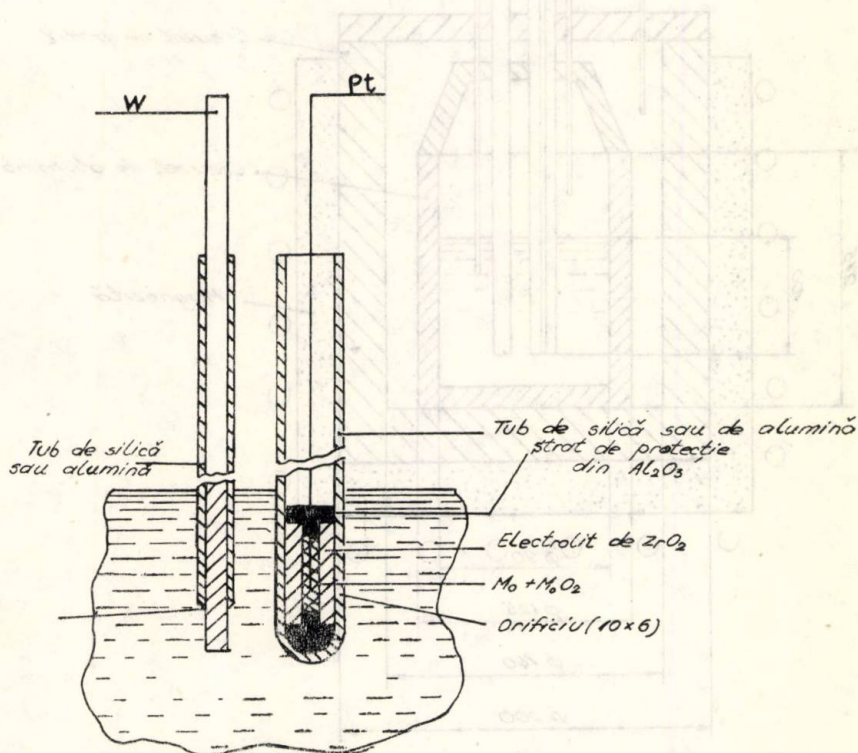


Fig. 2. Diagramă schematică a celulei galvanice utilizate.

arată aceeași tendință de creștere, dar în a doua parte a perioadei de insuflare, creșterea a scăzut (fig. 9). După ce a încetat insuflarea, activitatea oxigenului a scăzut treptat. Incluziunile mai mari de 10 μm au fost numărate și fig. 10 prezintă rezultatele obținute.

În timpul primelor 2 minute s-au observat numai cîteva asemenea incluziuni.

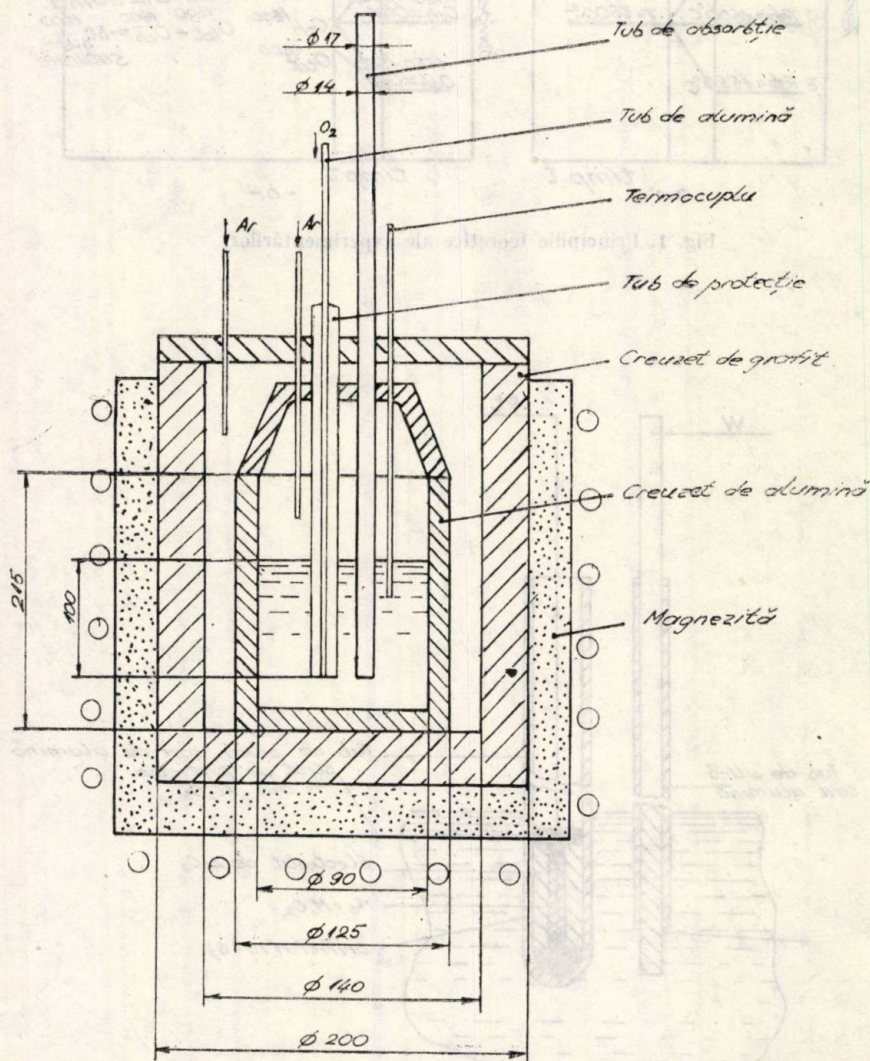


Fig. 3. Echipamentul folosit în investigațiile experimentale.

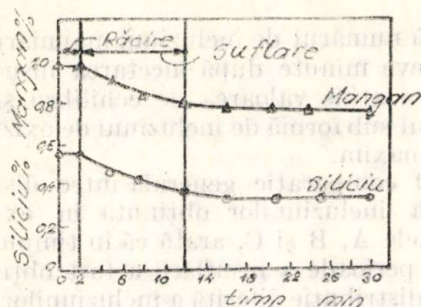


Fig. 4. Modificarea compoziției chimice în cursul suflării de oxigen în oțelul dezoxidat cu siliciu și mangan.

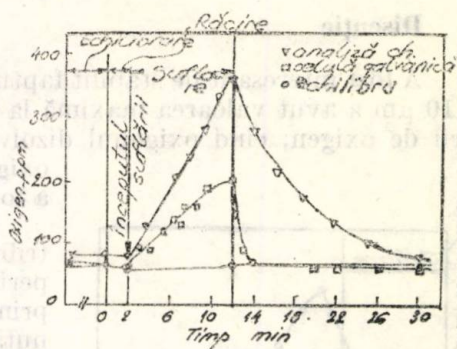


Fig. 5. Modificarea conținutului de oxigen în cazul echilibrării la 1650°C și răcirii rapide la 1600°C.

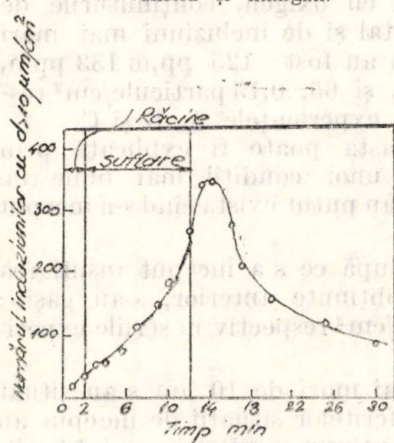


Fig. 6. Distribuția incluziunilor mari în cazul echilibrării la 1650°C și răcirii rapide la 1600°C

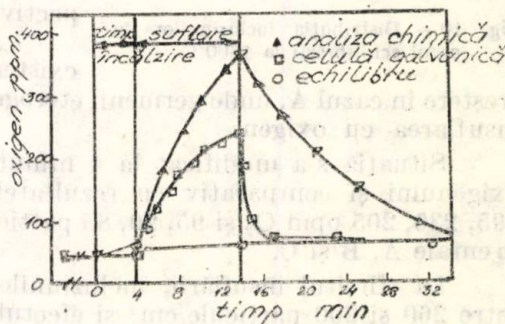


Fig. 7. Modificarea conținutului de oxigen în cazul echilibrării la 1550°C și încălzirii rapide la 1600°C.

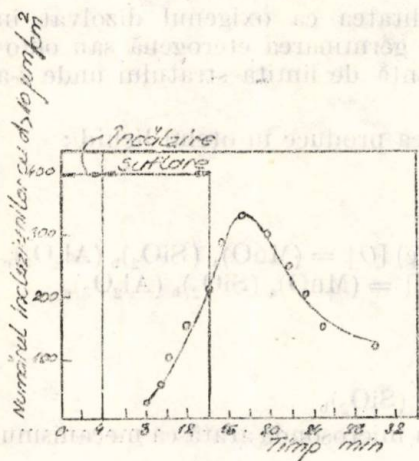


Fig. 8. Distribuția incluziunilor în cazul echilibrării la 1550°C și încălzirii rapide la 1600°C

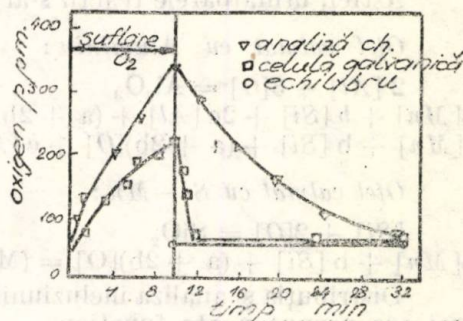


Fig. 9. Modificarea conținutului de oxigen în cazul echilibrării la 1600°C

Discuție

A fost interesant de stabilit faptul că numărul de incluziuni mai mari de 10 μm a avut valoarea maximă la câteva minute după încetarea insuflării de oxigen, când oxigenul dizolvat a atins valoarea de echilibru și oxigenul sub formă de incluziuni de oxizi a fost maxim.

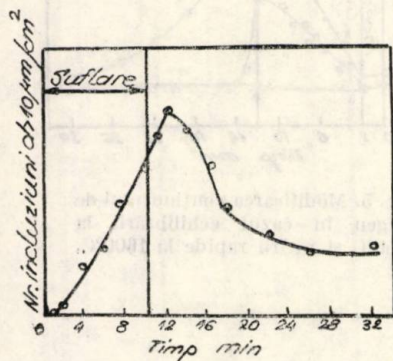


Fig. 10 — Distribuția incluziunilor în cazul echilibrării la 1600°C.

creștere în cazul A, unde germenii eterogeni au putut exista când s-a început insuflarea cu oxigen.

Situația s-a modificat la 4 minute după ce s-a început insuflarea oxigenului și comparativ cu rezultatele obținute anterior, s-au găsit: 195, 230, 205 ppm O_2 și 95, 20, 85 particule/cm² respectiv în seriile experimentale A, B și C.

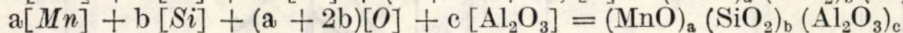
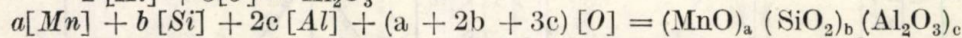
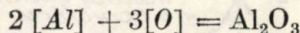
La sfârșitul insuflării, incluziunile mai mari de 10 μm s-au situat între 260 și 200 particule/cm² și efectul diferitelor situații de început au dispărut deoarece oxigenul a fost în mod continuu insuflat în oțelul topit.

Distribuția incluziunilor a avut mai mult sau mai puțin aceeași formă după încetarea insuflării.

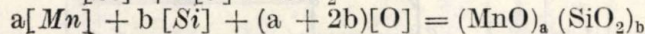
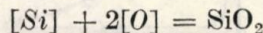
Deoarece a fost prevăzută posibilitatea ca oxigenul dizolvat în oțelul topit să crească, condițiile pentru germinarea eterogenă sau omogenă vor fi probabil atinse la mică distanță de limita stratului unde s-a format FeO .

Astfel, următoarele reacții s-ar putea produce în oțelul lichid :

Oțel calmat cu Aluminiiu :



Oțel calmat cu Si—Mn :



Distribuția și analiza incluziunilor la microsondă arată că mecanismul mai sus propus poate funcționa.

Ca un rezultat al analizei cu microsonda electronică a celor mai mari incluziuni devine din ce în ce mai clar faptul că există în oțelul lichid incluziuni microscopice de silicați complecși.

Concluzii

Modificările în condițiile termodinamice ale oțelului topit înaintea insuflării de oxigen conduc la modificarea distribuției incluziunilor în oțelul topit la câteva minute după ce insuflarea cu oxigen a fost începută.

Existența incluziunilor mici în oțelul lichid au determinat o apariție prematură a incluziunilor mari în timpul insuflării de oxigen.

BIBLIOGRAFIE

1. *Brabie, V. ș.a.*, Scand J. of Met. 4 (1975) pag. 273—283
2. *Matsunaga, K. ș.a.*, Tetsu-to-Hagané 59 (1973) pag. 72—84
3. *Ito, K, Sano, K.*, Tetsu-to-Hagané 51 (1965) pag. 1252—1259
4. *Sandberg, H. ș.a.* Raport RIT Stockholm 18/10/1971
5. *Brabie, V.*, Scand J. of Met. 5 (1975) 3 pag. 97—101

Study on the Behaviour of Oxygen Entrapped During Teeming its Effects on the Formation Mechanism of Inclusions in Steel

The level of dissolved oxygen during oxygen blowing into a deoxidized steel simulating reoxidation is investigated. The results show the probability of oxygen supersaturation during oxygen blowing. The different initial oxygen potentials are shown to influence the formation of slag inclusions.

It is the object of this paper to report on the results of an investigation of the effect of the thickness of the film on the conductance of the film in the presence of oxygen.

1. Introduction

It is well known that the conductance of a film of a material which is permeable to oxygen is a function of the thickness of the film. The conductance of a film of a material which is impermeable to oxygen is a function of the thickness of the film. The conductance of a film of a material which is permeable to oxygen is a function of the thickness of the film.

2. Experimental

1. The conductance of a film of a material which is permeable to oxygen is a function of the thickness of the film.
2. The conductance of a film of a material which is impermeable to oxygen is a function of the thickness of the film.
3. The conductance of a film of a material which is permeable to oxygen is a function of the thickness of the film.
4. The conductance of a film of a material which is impermeable to oxygen is a function of the thickness of the film.

The results of the experiments are shown in the figures. The conductance of a film of a material which is permeable to oxygen is a function of the thickness of the film.

The results of the experiments are shown in the figures. The conductance of a film of a material which is impermeable to oxygen is a function of the thickness of the film. The results of the experiments are shown in the figures.

C.Z.: 621.78

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND APLICAREA TRATAMENTELOR TERMICE COMBinate LA EXECUTAREA SCULELOR DIN OȚEL RAPID Rp3

C. DUMITRESCU, Ș. VALERIE,
GH. IONIȚĂ, M. COVRIGEANU*

Lucrarea prezintă rezultatele cercetărilor efectuate pe oțelul rapid Rp3. S-a obținut o creștere a durabilității în exploatare a sculelor în urma efectuării tratamentului termic într-o baie de cianizare de temperatură joasă.

Stadiul actual al problemei

Oțelul rapid Rp3 este unul dintre materialele metalice cu cea mai largă utilizare în executarea de scule așchietoare. Tratamentul termic clasic aplicat sculelor executate din acest oțel constă dintr-un tratament tehnologic (recoacere pentru ameliorarea prelucrabilității prin așchiere) și tratamentul termic final care să confere caracteristicile de exploatare (călire + revenire) conform ciclului prezentat în fig. 1.

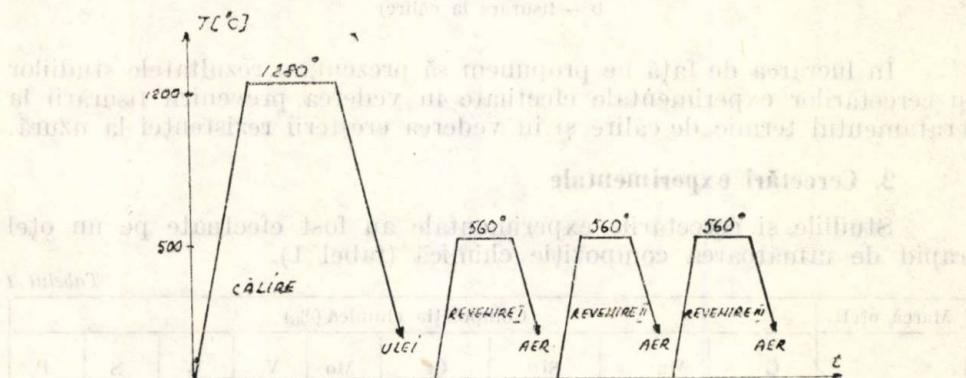


Fig. 1. Ciclul de tratament termic clasic aplicat oțelului rapid Rp3

Principalele probleme care se pun la execuția sculelor așchietoare din oțel rapid Rp. 3 sînt legate de următoarele inconveniente:

- susceptibilitate ridicată la decarburare la margine;
- susceptibilitate mare la fisurare;
- sensibilitate la obținerea unor proporții ridicate de austenită reziduală după călire și revenire, aceasta ducînd la scăderea pregnantă a rezistenței la uzură.

Manuscris predat la data de 27 mai 1981

* Conf. dr. ing., Catedra de metalurgie fizică; Ing., I.M.G.B.; Ing.; Ing., M.I.C.M.

În fig. 2 se prezintă unele defecte de fisurare în diferite etape ale procesului tehnologic ale unor filiere executate din oțel rapid Rp. 3.

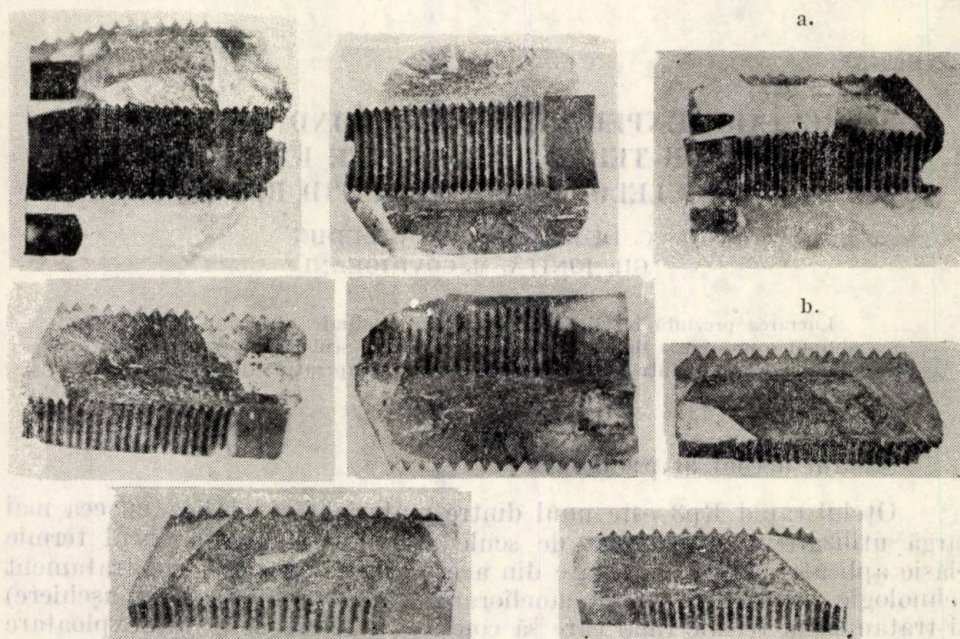


Fig. 2. Scule fisurate în diverse etape ale procesului tehnologic (a — rupere în exploatare; b — fisurare la călire)

În lucrarea de față ne propunem să prezentăm rezultatele studiilor și cercetărilor experimentale efectuate în vederea prevenirii fisurării la tratamentul termic de călire și în vederea creșterii rezistenței la uzură.

2. Cercetări experimentale

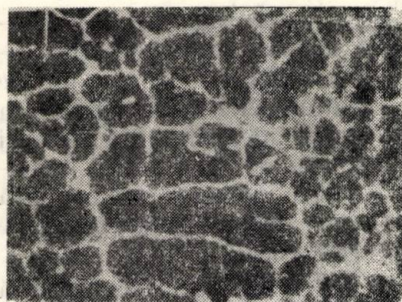
Studiile și cercetările experimentale au fost efectuate pe un oțel rapid de următoarea compoziție chimică (tabel 1).

Tabelul 1

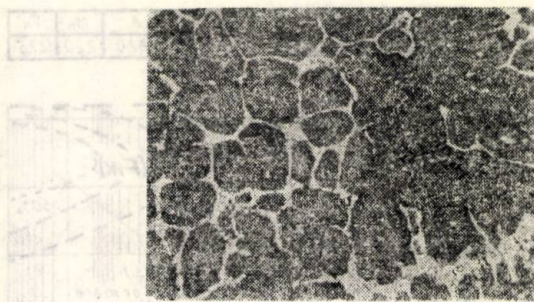
Marcă oțel.	Compoziția chimică (%)								
	C	Mn	Si	Cr	Mo	V	W	S	P
Rp. 3	0,8	0,40	0,3	4,4	0,6	1,4	19,5	0,02	0,025

În fig. 3a, se prezintă micrografiile oțelului în stare de turnare, iar în fig. 3 b micrografia după turnare și recoacere de înmuiere. Structura de turnare este alcătuită din formațiuni de ledeburită dispuse celular într-o masă de bază de perlită sorbitică.

În fig. 4 se prezintă micrografiile oțelului rapid Rp. 3 după forjare. Structură în șiruri, alcătuită din carburi primare și carburi secundare plasate în masa de bază de perlită sorbitică.



a.



b.

Fig. 3. Micrografiile oțelului rapid Rp3. Atac nital 2%. Mărire 200 : 1 (a — turnat ; b — turnat + recopt)

În fig. 5 se prezintă micrografia oțelului rapid Rp. 3 după recoacerea de înmuiere ($820-850^{\circ}\text{C}$)/4—6 h/cuptor ($V_r = 50-60^{\circ}\text{C/h}$), în vederea ameliorării prelucrabilității prin așchiere. Structura este alcătuită din carburi primare și carburi secundare, plasate în masa de bază de perlită sorbitică.



Fig. 4. Microstructura oțelului rapid Rp3 după forjare. Atac nital 2%. Mărire 100 : 1

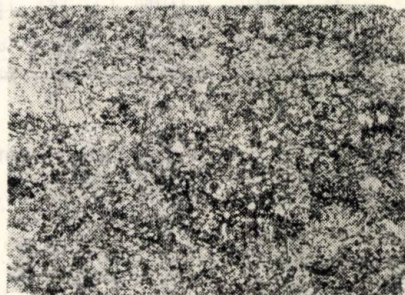


Fig. 5. Microstructura oțelului rapid Rp3 după recoacere de înmuiere. Atac nital 2%. Mărire 300 : 1

Pentru stabilirea ciclurilor optime de tratament termic a fost utilizată diagrama de transformare temperatură-timp (fig. 6). După cum rezultă din diagramă, oțelul rapid Rp3 prezintă o transformare perlitică la temperatura de 730°C , o transformare bainitică la temperatura de 310°C , iar punctul de început de transformare martensitică (M_s) este plasat la temperatura de 220°C . Începutul transformării bainitice are loc după o perioadă de incubație de 600 sec.

În vederea evitării principalelor defecte de călire și pentru creșterea durabilității în exploatare au fost aplicate următoarele cicluri de tratamente termice (fig. 7).

Temperatura și durata de menținere izotermă au fost stabilite după încercări experimentale prealabile având valori de 480°C și respectiv, 10 min.

În varianta b a ciclului de tratament termic s-a efectuat o revenire obișnuită și o revenire în băi de cianizare de temperatură joasă. Duratele de menținere la tratamentul de cianizare au fost de 20 min. și respectiv 50 min.

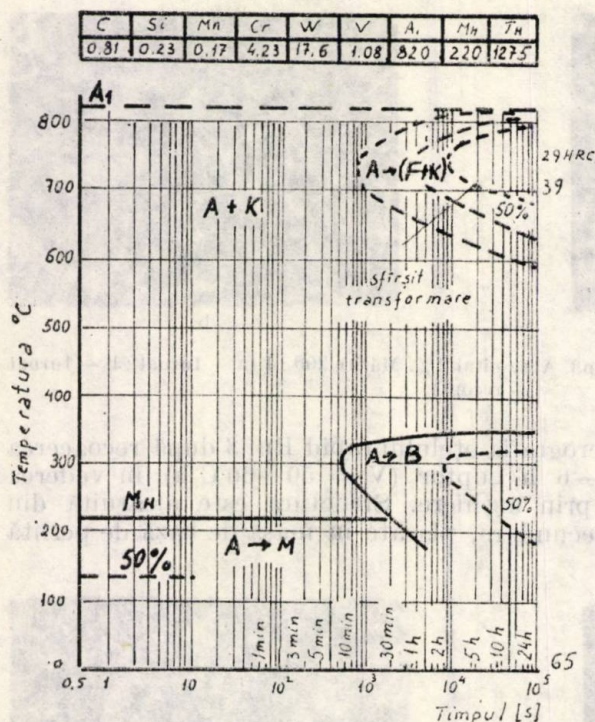


Fig. 6. Diagrama de transformare temperatură-timp a oțelului rapid Rp3

În figura 8 se prezintă micrografia oțelului rapid Rp. 3 tratat termic după ciclul 7a. Structura este alcătuită din carburi primare și carburi secundare plasate într-o masă de bază de martensită de revenire.

În fig. 9 se prezintă micrografia oțelului Rp. 3 după tratamentul termic prezentat în ciclul 7b. În imagine se evidențiază un strat de difuzie a azotului la suprafața probei de oțel rapid. În centru, structura este similară cu cea prezentată în fig. 8.

Măsurările de duritate și uzură efectuate după aplicarea ciclului integral de tratamente termice au dus la următoarele rezultate :

Caracteristica	Tratament termic clasic	Tratament termic după ciclul 6a	Tratament termic după ciclul 7b	
			Cianizare 20 min	Cianizare 50 min
Duritate HRC : (μ HV)	64 HC	64 HRC	955 μ HV	1080 μ HV
Indice de uzura, 1/g	14.000	25.000	41.000	52.000

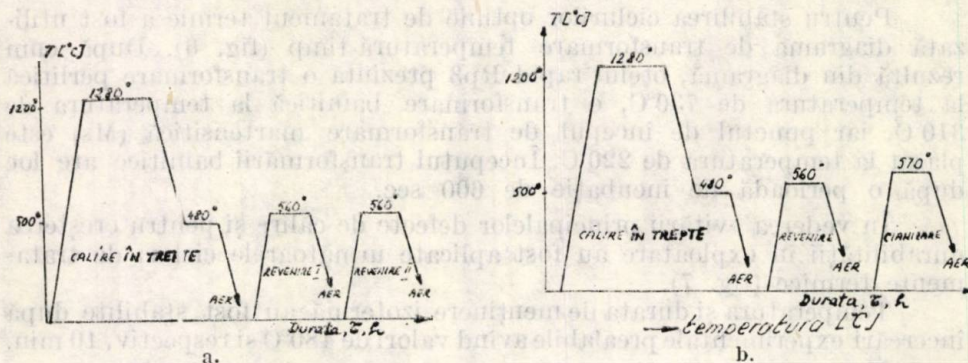


Fig. 7. Ciclurile de tratamente termice aplicate oțelului rapid Rp3.

a - Călire în trepte + 2 reveniri clasice;

b - Călire în trepte + 1 revenire obișnuită + 1 revenire în băi de cianizare.



Fig. 8. Micrografia oțelului rapid Rp3 după ciclul de tratament termic prezentat în fig. 7a. Atac nital 2%. Mărire 500 : 1

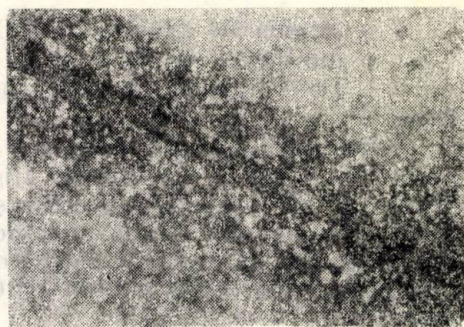


Fig. 9. Micrografia oțelului rapid Rp3 după ciclul de tratament termic prezentat în fig. 7b. Atac nital 2%. Mărire: 500 : 1

Determinările de microdurate la probele executate prin tratamentul termic din figura 7b, la care revenirea II-a s-a efectuat în mediu de cianuri, au dus la obținerea următorului rezultat:

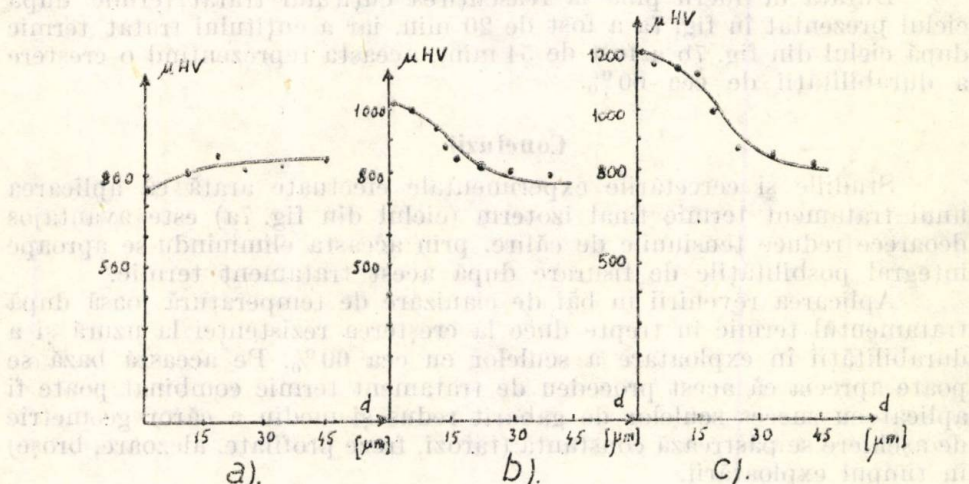


Fig. 10 Variația microduratei cu distanța de la suprafață
 a — Proba tratată termic conform ciclului din fig. 7a;
 b — Proba revenită în mediu de cianuri 20 min.;
 c — Proba revenită în mediu de cianuri 50 min.

Microduratea probelor supuse revenirii în băi de cianuri înregistrează valori maxime în straturile de suprafață. Din acest punct de vedere proba cianizată 50 min înregistrează valori superioare probei cianizate 20 min. De asemenea, se observă că microduratea probei tratate conform ciclului de tratament termic prezentat în fig. 7a înregistrează valori mai reduse în zonele de la suprafața materialului.

Determinările de uzură au fost efectuate pe un aparat de construcție I.C.S.I.T.P.S.C. cu caracteristicile:

- turația rolei de 1750 rotații/minut;
- turația rolei de 1750 rotații/minut;

- sarcina de apăsare 25 daN;
- durata încercării 1 oră.
- Determinările de uzură au fost efectuate prin pierdere de greutate.

Măsurările pentru stabilirea comportării la deformare au arătat că tratamentul termic în trepte (fig. 7a) este superior deoarece elimină rebeturile obținute prin fisurare și conferă materialului o duritate mai mare. Tratamentul termic din ciclul prezentat în fig. 7b este superior deoarece conferă sculelor așchietoare din oțelul rapid Rp.3 o duritate superficială mai mare 68—69 HRC și o durată de exploatare mult mai mare.

Pe baza rezultatelor cercetărilor experimentale au fost executate două cuțite de strung din oțel Rp. 3 identice ca geometrie de așchiere dar tratate diferit: un cuțit tratat termic după ciclul prezentat în fig. 7a și un cuțit tratat termic după ciclul prezentat în fig. 7b. Cuțitele au fost încercate în același regim de așchiere la prelucrări de serie pe un oțel de tipul 5 V MoC 12 în condițiile: $N = 120 \text{ rot/min}$; $t = 4 \text{ mm}$; $S = 0,05 \text{ mm/rot}$; $D_{\text{piesă}} = 22 \text{ mm}$.

Durata de lucru până la reascuțirea cuțitului tratat termic după ciclul prezentat în fig. 7a a fost de 20 min. iar a cuțitului tratat termic după ciclul din fig. 7b a fost de 54 min., aceasta reprezentând o creștere a durabilității de cca 60%.

Concluzii

Studiile și cercetările experimentale efectuate arată că aplicarea unui tratament termic final izoterm (ciclul din fig. 7a) este avantajos deoarece reduce tensiunile de călire, prin aceasta eliminându-se aproape integral posibilitățile de fisurare după acest tratament termic.

Aplicarea revenirii în băi de cianizare de temperatură joasă după tratamentul termic în trepte duce la creșterea rezistenței la uzură și a durabilității în exploatare a sculelor cu cca 60%. Pe această bază se poate aprecia că acest procedeu de tratament termic combinat poate fi aplicat cu succes sculelor de gabarit redus și mediu a căror geometrie de așchiere se păstrează constantă (tarozi, freze profilate, alezoare, broșe) în timpul exploatarei.

Experimentelle Untersuchungen zur Anwendung der kombinierten chemischen Behandlungen bei Herstellung vom Schnellarbeitsstahl Rp3

Die Arbeit zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen die auf Schnellarbeitsstahl Rp3 durch geführt wurden. Wenn die Behandlungen in einem Karbonitrierenbad erfolgen, wächst die Lebensdauer der Werkzeuge.



I. P. „Informația — c. 2100

40.480



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare trimestrial, în continuarea vechilor periodice științifice :

„Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” și «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București».

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Выходит четыре раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов, „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” и «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București».

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLURGY**

The Bulletin is issued quarterly, continuing the old scientific periodicals: „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” and «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București».

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE**

paraît tous les trois mois, continuant les anciens périodiques scientifiques: „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées”, „Buletinul Politehnicei din București” et «Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București».

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ” BUCUREȘTI
ROMÂNIA
Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)
Seria Chimie-Metalurgie**

1982 SEP 7

F 1130/1

BULETINUL
INSTITUTULUI
POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ”
BUCUREȘTI

SERIA CHIMIE—METALURGIE

TOMUL XLIV NUMĂRUL 2 ANUL 1982
APRILIE—IUNIE

COMITETUL DE REDACȚIE

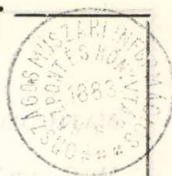
REDACTOR RESPONSABIL : Academician Radu Voinea

MEMBRII : Prof. dr. ing. Constantin Bălă (redactor responsabil adjunct); Conf. dr. ing. Cornel Berbente; Prof. dr. docent ing. Gheorghe Buzdugan, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. docent ing. Gheorghe Cartianu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România; Prof. dr. ing. Sergiu Călin (secretar științific); Prof. dr. docent ing. Virgil Constantinescu; Prof. dr. ing. Alexandru Dănescu; Prof. dr. ing. Gleb Drăgan; Prof. dr. ing. Octavian Floarea; Prof. dr. ing. Julieta Florea; Prof. dr. ing. Nicolae Geru; Prof. dr. ing. Berthold Grünwald; Prof. dr. Ion Grădișteanu; Prof. dr. ing. Gheorghe Hortopan; Prof. ing. Jean Moncea; Academician Ecaterina Ciorănescu Nenițescu; Prof. dr. docent ing. Florea Oprea; Prof. dr. ing. Aurel Oprean; Prof. dr. ing. Mircea Petrescu; Prof. dr. ing. Ion Popescu; Conf. dr. ing. Mircea Radeș; Prof. dr. ing. Marin Rădoi; Conf. dr. ing. Sorin Roșca; Prof. dr. ing. Marcel Segărceanu; Prof. dr. Octavian Stănășilă; Prof. dr. ing. Voicu Tache; Prof. dr. docent ing. Ion Teoreanu; Prof. dr. docent ing. Andrei Tugulea; Prof. dr. ing. Silvia Vacu; Prof. dr. docent Rodica Vilcu.

Editor: Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej” București.
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța postală 2356
TELEX: 14.490 PIBUH

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ILEXIM
import-export press, 13 Decembrie St. Nr. 3, P.O.B. 2001, telex 011226, Bucharest
ROMANIA

Sumar



MATEMATICĂ

M. Geanău

Cîteva proprietăți ale exponențierii în categoria abeliană a obiectelor grupuri abeliene într-un topos elementar. (I. franceză) 3

O. Iordache, S. Corbu

Modele discrete pentru procese de mers la întîmplare, cuplate. (I. engleză) 7

FIZICĂ

Doina Gavrila, Gh. Lăzărescu, D. Iordache

Un studiu comparativ al comportării electrice a polietilenei nereticulate și a celei reticulate în cîmpuri intense de radiații 13

Mihaela Bugeanu

Complecși ai aminelor aromatice cu iodul și cloranilul studiați prin spectroscopie IR 19

CHIMIE

Rodica Vilcu, Mihaela Olteanu, Florica Irinei

Influența regimului termic asupra cristalinității și omogenității structurale a poli-amidei alcaline (I. engleză) 25

I. Teoreanu, Cecilia Hrițcu

Compoziții și particularități tehnologice ale fabricării cimentului portland pentru sonde de mare adîncime. Influența temperaturilor și presiunilor ridicate asupra comportării la întărire a cimentului portland. Partea III-a. Investigații industriale 32

Maria Brezeanu, E. Segal, Teodora Robu, Luminița Patron

Studiul termogravimetric al amestecului utilizat în obținerea pulberilor fluorescente 44

R. Avram, I. Iliuță, Steliana Crețu, M. Bulearcă

Efecte determinate de către tenside cationice de tip alchilamidoamine naftenice și sărurile lor euaternare de amoniu (I) 47

Cristina Mandravel, S. Jipa, I. Mihalcea, S. Smarandache

Caracterizarea fizico-chimică a unor difenil-eteri divers substituiți (II) 55

D. Constantinescu, V. Cotârță, C. Ghiga

Formarea și reducerea oxizilor pe electrozi de argint 61

D. Costache, Georgeta Costache

Determinarea cinetică a vanadiului cu eriocrom negru T. (I. engleză) 69

METALURGIE

N. Geru, D. Chircă, L. Cardenas

Influența microalierii asupra efectului modificării aliajelor eutectice Al—Si 75

N. Atanasiu, E. Stăncescu, Angela Borșos

Cercetarea stereologică a particulelor de fază secundară din aliaje de aluminiu 81

I. Riposan, L. Kelemen

Comportarea la uzare prin frecare uscată a fontelor cenușii din domeniul eutectic 91

Summary

MATHEMATICS

M. Geanău

Some Properties of the Exponentiation in the Abelian Category of Abelian Group-Objects in an Elementary Topoi	3
O. Iordache, S. Corbu	
Discrete Models for Coupled Random—Walk Chains	7

PHYSICS

Doina Gavrilă, Gh. Lăzărescu, D. Iordache

The Study of Electrical Properties of Polyethylene in Strong Radiation Fields . .	13
Mihaela Bugeanu	
Chloranil and Iodine Complexes Studied by IR Spectroscopy	19

CHEMISTRY

Rodica Vilcu, Mihaela Olteanu, Florica Irinei

Influence of Thermal Conditions on Crystallinity and Structural Homogeneity of Alkaline Polyamide	25
I. Teoreanu, Cecilia Hrițcu	
Compositions and Technological Characteristics of the Portland Cement Manufacturing for Deep-Well Drilling Plant	32
Maria Brezeanu, E. Segal, Teodora Robu, Luminița Patron	
Thermogravimetric Investigation of a Mixture Used in Fluorescent Powders Technology	44
R. Avram, I. Iliuță, Steliana Crețu, M. Bulearcă	
Some Effects Determined by Cationic Tensides of Napthenic Alkylamidoamines Type and Their Quaternary Ammonium Salts	47
Cristina Mandravel, S. Jipa, I. Mihalcea, S. Smarandache	
The Physico-Chemical Characterization of Different Substituted Diphenyl-Ethers . .	55
D. Constantinescu, V. Cotârță, C. Ghiga	
Electroformation and Reduction of Oxides on Silver Electrodes	61
D. Costache, Georgeta Costache	
Kinetic Determination of Vanadium with Eriochrom Blak T	69

METALLURGY

N. Geru, D. Chircă, L. Cardenas

The Influence of Microalloying on the Modification Effect of the Al—Si Eutectic Alloys	75
N. Atanasiu, E. Stăncescu, Angela Borșos	
The Stereological Research of the Secondary Phase Particles of Aluminium Alloys	81
I. Ripoșan, L. Kelemen	
The Behaviour to Wear by Dry Abrasion of Grey Cast Iron in Eutectic Domain	91

QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'EXPONENTIELLE DANS LA CATÉGORIE ABÉLIENNE DES OBJETS GROUPES ABÉLIENS DANS UN TOPOS ÉLÉMENTAIRE

M. GEANĂU*

Dans cet article nous allons étudier les propriétés de l'exponentielle dans la catégorie $\text{Ab}(\xi)$ des objets groupes abéliens dans un topos élémentaire ξ . Il faut remarquer que ces propriétés sont caractéristiques seulement pour la catégorie $\text{Ab}(\xi)$ n'existant plus des analogies dans une catégorie abélienne arbitraire.

On sait que dans un topos élémentaire ξ , pour tout $A \in |\xi|$, le foncteur produit direct par A , $(\) \times A : \xi \rightarrow \xi$, admet un adjoint à droite $(\)^A : \xi \rightarrow \xi$, le foncteur exponentiel par A . Si $e_A : (\) \times A \rightarrow (\)^A$ est la counité d'adjonction, alors pour tout $B \in |\xi|$, $e_{A,B} : B^A \times A \rightarrow B$, est appelé le morphisme d'évaluation et satisfait la suivante propriété d'universalité: pour tout $f : X \times A \rightarrow B$ il y a un morphisme unique $\hat{f} : X \rightarrow B^A$ tel que $e_{A,B}(\hat{f} \times 1_A) = f$.

Si $(B, m : B \times B \rightarrow B) \in |\text{Ab}(\xi)|$, alors $B^A \in |\text{Ab}(\xi)|$ quelque soit $A \in |\xi|$; en effet, pour tout $X \in |\xi|$, l'isomorphisme d'adjonction $\xi(X, B^A) \approx \xi(X \times A, B)$ permet de définir $\hat{f} \oplus \hat{g} = \widehat{f+g}$ quelque soit $f, g : X \times A \rightarrow B$.

Soit $\rho : B^A \times B^A \rightarrow (B \times B)^A$ l'isomorphisme canonique, c'est à dire, ρ est l'unique morphisme qui vérifie les relations $p_i^A \rho = \pi_i$, $i = 1, 2$, ou p_i , $i = 1, 2$, sont les projections du produit $B \times B$ et π_i , $i = 1, 2$, celles du produit $B^A \times B^A$.

Soit t le morphisme composé $B^A \times B^A \xrightarrow{\rho} (B \times B)^A \xrightarrow{m^A} B^A$. L'égalité suivante est vraie :

$$(1) \quad \widehat{f+g} = \widehat{m\langle f, g \rangle} = m^A \rho\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle (= t\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle)$$

Ouvrage reçu le 18 Février 1982

* Assistant, Chaire de Mathématique III

Pour démontrer l'égalité (1) il suffit de démontrer l'égalité :

$$\begin{aligned} e_{A,B}(\widehat{f+g} \times 1_A) &= e_{A,B}(m^A \rho \langle \hat{f}, \hat{g} \rangle \times 1_A) = e_{A,B}(m^A \times 1_A \\ &(\rho \langle \hat{f}, \hat{g} \rangle \times 1_A) = m e_{A,B \times B}(\rho \times 1_A)(\langle f, g \rangle \times 1_A) \end{aligned}$$

Pour cela, on montre d'abord que le diagramme suivant

$$(2) \quad \begin{array}{ccc} B \times B & \xleftarrow{e_{A,B \times B}} & (B \times B)^A \times A \\ \uparrow \langle f, g \rangle & & \uparrow \rho \times 1_A \\ X \times A & \xrightarrow{\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle \times 1_A} & B^A \times B^A \times A \end{array}$$

est commutatif ; mais cette commutativité est équivalente aux égalités suivantes :

$$f = p_1 e_{A,B \times B}(\rho \times 1_A)(\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle \times 1_A)$$

$$g = p_2 e_{A,B \times B}(\rho \times 1_A)(\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle \times 1_A)$$

On vérifie aisément que le diagramme suivant est commutatif

$$\begin{array}{ccc} (B \times B)^A \times A & \xrightarrow{e_{A,B \times B}} & B \times B \\ \uparrow \rho \times 1_A & \nearrow e_{A,B} \langle \lambda_1, \lambda_3 \rangle & \\ B^A \times B^A \times A & & \end{array}$$

(λ_i , $i = 1, 2, 3$ sont les projections canoniques du produit $B^A \times B^A \times A$. Il résulte une suite d'égalités :

$$p_1 e_{A,B \times B}(\rho \times 1_A)(\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle \times 1_A) = p_1 \langle e_{A,B} \langle \lambda_1, \lambda_3 \rangle, e_{A,B} \langle \lambda_2, \lambda_3 \rangle \rangle$$

$$\langle \langle f, g \rangle \times 1_A \rangle = e_{A,B} \langle \lambda_1, \lambda_3 \rangle \langle \hat{f}, \hat{g} \rangle \times 1_A = e_{A,B}(\hat{f} \times 1_A) = f$$

D'une manière analogue on montre l'égalité

$$p_2 e_{A,B \times B}(\rho \times 1_A)(\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle \times 1_A) = g$$

Donc nous avons montré que le diagramme (2) est commutatif et grâce à cette commutativité on peut écrire :

$$e_{A,B}(\widehat{f+g} \times 1_A) = m \langle f, g \rangle = f + g$$

d'où, à cause de l'adjonction cartésienne il résulte l'égalité (1), c'est à dire $t\langle \hat{f}, \hat{g} \rangle = \hat{f} + \hat{g}$.

Du fait que la multiplication t de l'objet B^A coïncide à celle donnée par $\oplus$, il résulte que (B^A, t) est un objet groupe abélien, ou $\varepsilon_B^A: 1^A \simeq \approx 1 \rightarrow B^A$ est le morphisme unité et $\alpha_B^A: B^A \rightarrow B^A$ est le morphisme d'inversion.

Proposition : Soit $A \in |\text{Ab}(\xi)|$ et soit $B, C \in |\xi|$, et soit $f: B \rightarrow C$ un morphisme du topos ξ . Dans ces conditions $A^f: A^C \rightarrow A^B$ est un morphisme de la catégorie $\text{Ab}(\xi)$.

Démonstration. Pour montrer que A^f est un homomorphisme il faut vérifier la commutativité du diagramme suivant :

$$\begin{array}{ccccccc}
 (A \times A)^C & \xleftarrow{\rho_C} & A^C \times A^C & \xrightarrow{A^f} & A^B \times A^B & \xrightarrow{\rho_B} & (A \times A)^B \\
 & \searrow \gamma_C & \downarrow m^C \rho_C & & \downarrow m^B \rho_B & & \swarrow m^B \\
 & & A^C & \xrightarrow{A^f} & A^B & &
 \end{array}$$

Mais pour tout $X \in |\xi|$, on a l'isomorphisme $\xi(X, A^C) \approx \xi(X \times C, A)$ et donc il suffit de montrer que le diagramme suivant est commutatif :

$$\begin{array}{ccc}
 \xi(X \times C, A) \times \xi(X \times C, A) & \xrightarrow{\overline{A^f \times A^f}(X)} & \xi(X \times B, A) \times \xi(X \times B, A) \\
 \downarrow \overline{m^C \rho_C}(X) & & \downarrow \overline{m^B \rho_B}(X) \\
 \xi(X \times C, A) & \xrightarrow{\overline{A^f}(X)} & \xi(X \times B, A)
 \end{array}$$

(Si $u: A' \rightarrow B'$ est un morphisme du ξ , on désigne par $\bar{u}: h_{A'} \rightarrow h_{B'}$, le morphisme fonctionnel qui correspond à u),

En effet, pour tout $\alpha, \beta \in \xi(X \times C, A)$ on a :

$$\begin{aligned}
 \overline{A^f}(X) \cdot \overline{m^C \rho_C}(X)(\alpha, \beta) &= \overline{A^f}(X)(\alpha + \beta) = (\alpha + \beta)(1_X \times f) \\
 \overline{m^B \rho_B}(X) \cdot \overline{A^f \times A^f}(X)(\alpha, \beta) &= \overline{m^B \rho_B}(X)(\alpha(1_X \times f), \beta(1_X \times f)) = \\
 &= \alpha(1_X \times f) + \beta(1_X \times f) = (\alpha + \beta)(1_X \times f).
 \end{aligned}$$

Proposition. Soit (B, n) et $(C, p) \in |\text{Ab}(\xi)|$ et soit $f: B \rightarrow C$ un morphisme de la catégorie $\text{Ab}(\xi)$. Alors quelque soit l'objet A de ξ , le morphisme $f^A: B^A \rightarrow C^A$ est un homomorphisme.

Démonstration. Pour montrer que f^A est un homomorphisme il faut vérifier la commutativité du diagramme

$$\begin{array}{ccccccc}
 (B \times B)^A & \xleftarrow{\rho_B} & B^A \times B^A & \xrightarrow{f^A \times f^A} & C^A \times C^A & \xrightarrow{\rho_C} & (C \times C)^A \\
 & \searrow \gamma_A & \downarrow n^A \rho_B & & \downarrow p^A \rho_C & & \swarrow m^A \\
 & & B^A & \xrightarrow{f^A} & C^A & &
 \end{array}$$

D'une manière analogue à celle utilisée dans la démonstration de la proposition précédente, il suffit de montrer que quelque soit $X \in |\xi|$, le diagramme suivant est commutatif :

$$\begin{array}{ccc}
 \mathcal{E}(X \times A, B) \times \mathcal{E}(X \times A, B) & \xrightarrow{f^A \times f^A(X)} & \mathcal{E}(X \times A, C) \times \mathcal{E}(X \times A, C) \\
 \downarrow n^A p_B(X) & & \downarrow p^A p_C(X) \\
 \mathcal{E}(X \times A, B) & \xrightarrow{\bar{f}^A(X)} & \mathcal{E}(X \times A, C)
 \end{array}$$

En effet, pour tout $\alpha, \beta \in \mathcal{E}(X \times A, B)$, on a

$$\overline{f^A n^A p_B(X)}(\alpha, \beta) = \bar{f}^A(\alpha + \beta) = f(\alpha + \beta)$$

$$\begin{aligned}
 \overline{p^A p_C(X)} \cdot \overline{f^A \times f^A(X)}(\alpha, \beta) &= \overline{p^A p_C(X)}(f\alpha, f\beta) = \\
 &= f\alpha + f\beta = f(\alpha + \beta)
 \end{aligned}$$

La dernière égalité résulte du fait que f est un homomorphisme.

BIBLIOGRAPHIE

1. Johnstone P. T., Topos theory, Academic Press 1977.
2. Radu Al., Teoria toposurilor, vol. I, II, Editura Academiei R.S.R.
3. Bucur I, Deleanu A., Introduction to the theory of categories and functors, J. Wiley and Sons, London, 1968.
4. Geanău M, Bul. I.P.B., Seria chimie, tomul XLII — 1980, nr. 2.

Cîteva proprietăți ale exponențierii în categoria abeliană a obiectelor grupuri abeliene într-un topos elementar

În această lucrare studiem proprietățile exponențierii în categoria $\text{Ab}(\zeta)$ a obiectelor grupuri abeliene dintr-un topos elementar ζ .

Trebuie să remarcăm că aceste proprietăți sînt specifice categoriei $\text{Ab}(\zeta)$ nemaiavind analoage în categorii abeliene arbitrare.

DISCRETE MODELS FOR COUPLED RANDOM-WALK CHAINS

O. IORDACHE, S. CORBU *

In this work some phenomena resulting by the superposition of many diffusional processes are modelled. The limit behaviour is emphasized.

Both exact as approximate limit models are studied using the generating function method.

The diffusion accompanied by chemical reactions as well as the dispersion in multiphase systems have long been studied using continuous models. In this work discrete stochastic models of such phenomena are presented. The proposed here models can describe transfer phenomena in which the particles pass from one component process to another according to stochastic rules. The resulting „compound” process appears as the superposition of many stochastic component processes [1].

In the considered here cases the component processes are random-walk chains (discrete counterpart of the diffusion) while the movements from a component to another are due to chemical reactions or to the interphase transfer.

The model. Let us denote by K the component chains set (the elements of K are random-walk chains) by p_{ek} the probability of transition from e to k ($e, k \in K$), by $p_k(a)$ the probability that conditional on $k \in K$ the particle perform a jump of (random) amplitude a , and by $u_k(n, j)$ the probability that a particle arrive in j at the moment n following the k process.

The Champan-Kolmogorov equation that characterise the process is :

$$u_k(n, j) = \sum_{e \in K} \sum_{a \in \mathbb{Z}} u_e(n-1, j-a) p_{ek} p_k(a) \quad (1)$$

According to (1) a particle arrive in j with k after n steps if it arrive in $j-a$ with e in $n-1$ steps and then move from the process e to k performing a jump of amplitude a , with probability $p_k(a)$. Let us denote by p_k the probability of a jump to the right and by q_k the probability of a

jump to the left in the random-walk chain indexed by k . Evidently $p_k + q_k = 1$. Because $k \in K$ are random-walks we have:

$$p_k(a) = \begin{cases} p_k; & a = a_k \\ q_k; & a = -a_k \\ 0; & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

Hence (1) became:

$$u_k(n, j) = \sum_{e \in K} [p_k u_e(n-1, j-a_k) + q_k u_e(n-1, j+a_k)] p_{ek} \quad (3)$$

Equation (3) corresponds to a „compound” process having as component processes random-walks indexed by $e \in K$ which are connected in a Markovian manner by a transition matrix P , $P = (p_{ek})_{e, k \in K}$. Remembering that the continuous analogue of a random-walk chain is the diffusion Markov process we conclude that (3) describe a phenomenon in which a particle move from a diffusion process to another according to P . This is the case of the axial dispersion in multiphase systems when turbulent diffusion take place in every phase, the case of the diffusions coupled by chemical reactions when diffusing species change their nature due to reactions etc.

An approximate model

Let us consider that p_{ek} are position independent and that the chain characterised by the matrix $P = (p_{ek})$; $e, k \in K$ is regular [2]. By solving the system:

$$\pi_k = \sum_{e \in K} p_{ek} \pi_e; \quad k \in K \quad (4)$$

we obtain the limit distribution $\Pi = \lim_{n \rightarrow \infty} P^n$

Replacing in (3) the elements of P by the corresponding element of Π we obtain from (3):

$$u(n, j) = \sum_b u(n-1, j-b) \cdot p(b) \quad (5)$$

where

$$u(n, j) = \sum_k u_k(n, j)$$

$$p(b) = \begin{cases} \pi_k p_k; & b = a_k \\ \pi_k q_k; & b = -a_k \\ 0; & \text{otherwise} \end{cases} \quad k \in K$$

Evidently $u(n, j)$ denotes the probability that a particle is in j at the moment n .

We observe that $\sum_b p(b) = 1$. In fact (5) corresponds to a „generalized random-walk” chain in which steps greater than unity are permitted.

An example. Let us consider the coupling of two random-walk chains. In this case $K = \{1, 2\}$. Assuming also that $p_k = q_k = 1/2$, $k \in K$ we obtain from (1) and (2) that:

$$u_1(n, j) = p_{11} \left[\frac{1}{2} u_1(n-1, j-a_1) + \frac{1}{2} u_1(n-1, j+a_1) \right] + p_{21} \left[\frac{1}{2} u_2(n-1, j-a_1) + \frac{1}{2} u_2(n-1, j+a_1) \right] \quad (7)$$

$$u_2(n, j) = p_{12} \left[\frac{1}{2} u_1(n-1, j-a_2) + \frac{1}{2} u_1(n-1, j+a_2) \right] + p_{22} \left[\frac{1}{2} u_2(n-1, j-a_2) + \frac{1}{2} u_2(n-1, j+a_2) \right]$$

To calculate the particle distributions at different steps n we use the generating functions method.

Let us define the generating function:

$$G_k(n, z) = \sum_{j \in \mathbb{Z}} u_k(n, j) \cdot z^j; \quad k=1, 2; \quad z = \exp(i\theta) \quad (8)$$

and $G(n, z) = \sum_{j \in \mathbb{Z}} u(n, j) \cdot z^j$; where $u(n, j) = \sum_k u_k(n, j)$ (9)

denotes the probability that the particle is at n in j . Evidently

$$G(n, z) = \sum_k G_k(n, z) \quad (10)$$

From (7) and (8) we obtain:

$$\bar{G}(n, z) = (G_1(n, z); G_2(n, z)) = \frac{1}{2} \bar{G}(n-1, z) PZ \quad (11)$$

where

$$\left(Z = \begin{pmatrix} z^{a_1} + z^{-a_1} & 0 \\ 0 & z^{a_2} + z^{-a_2} \end{pmatrix} \right)$$

Using also (9) we obtain

$$G(n, z) = \frac{1}{2^n} \bar{G}(0, z) (PZ)^n \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

In the sequel we discuss a model close related to (7). Let us consider that the chain characterized by P is regular. In this case

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P^n = \begin{pmatrix} \pi_1 & \pi_2 \\ \pi_1 & \pi_2 \end{pmatrix} = \Pi \quad (13)$$

Here Π is a stable stochastic probability matrix.

If we replace the elements of P in (7) by the corresponding elements of Π we obtain the approximate model

$$u(n, j) = \frac{\pi_1}{2} [u(n-1, j-a_1) + u(n-1, j+a_1)] + \frac{\pi_2}{2} [u(n-1, j-a_2) + u(n-1, j+a_2)] \quad (14)$$

Such a model corresponds to the generalized random-walk chain characterized by the steps $-a_1, a_1, -a_2, a_2$ performed with probabilities:

$$\frac{\pi_1}{2}, \frac{\pi_1}{2}, \frac{\pi_2}{2}, \text{ and } \frac{\pi_2}{2}.$$

Using the generating function (9) in (14) we obtain

$$G(n, z) = \frac{1}{2} [\pi_1(z^{a_1} + z^{-a_1}) + \pi_2(z^{a_2} + z^{-a_2})] G(n-1, z)$$

Hence

$$G(n, z) = G(0, z) \frac{1}{2^n} [\pi_1(z^{a_1} + z^{-a_1}) + \pi_2(z^{a_2} + z^{-a_2})]^n \quad (15)$$

From (12) or (15) we observe that if $a_1 = a_2 = 1$, the process is independent of P . Such a situation appears because by superposition of two identical process we obtain the same process. If $n \rightarrow \infty$, the generating functions given by (12) and (15) have the same limit (see for details [4]). Hence if $n \rightarrow \infty$ both exact as approximate models gives the same distribution $u(n, j)$. This result indicate the possibility of using models as (14) instead of (7).

Consequently, limit theorems are usefull to reduce the number of equations and of coefficients in models as (1) or (7). In the approximate case the values of π_k instead of p_{ek} are necessary. In somecases, as instance for particle mixing in fluidised beds, it is possible to estimate the values of probabilities p_{ek} or π_k by direct observations of marqued-particles [3]. If such experiments are not available the contact with continuous models may be usefull. For example to obtain the coefficients π_k , that is the probability that a particle is in the phase k , we use the equilibrium relations between the different phases. Hence $K_{ij} = \frac{\pi_i}{\pi_j}$ where K_{ij} is the partition coefficient of the particles having diffusional evolutions in the phase i and j . A similar interpretation based on equilibrium constants are valid in the case of diffusions coupled by chemical reactions.

Numerical calculations. Certain facets of the theoretical development are explored numerically in the sequel. To compute the probabilities $u(n, j)$ that a particle is in j at n for exact (7) or approximate (14) model we use the generating functions (12) and respectively (15).

Table 1.

The particles distribution $u(n, j)$

The exact model (7), (12)

$n \backslash j$	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0	0	0	0	0	0	0.125	0.375	0.5	0.625	0.875	1	1	1	1	1	1
2	0	0	0	0	0.0625	0.125	0.1875	0.25	0.5	0.75	0.8125	0.975	0.9375	1	1	1	1
3	0	0	0.03125	0.0625	0.0625	0.09375	0.21875	0.40625	0.5	0.59375	0.78125	0.90625	0.9375	0.9375	0.96875	1	1
4	0.0466	0.03125	0.03125	0.03125	0.10937	0.1875	0.25	0.3125	0.5	0.6875	0.75	0.8125	0.89062	0.96875	0.96875	0.96875	0.984

The approximate model (4), (15)

$n \backslash j$	-8	-7	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	1	1	1	1	1	1	1	1
1	0	0	0	0	0	0	0.125	0.375	0.5	0.625	0.875	1	1	1	1	1	1
2	0	0	0	0	0.03125	0.125	0.21875	0.3125	0.5	0.6875	0.78125	0.875	0.96875	1	1	1	1
3	0	0	0.00781	0.039	0.085	0.14	0.242	0.382	0.5	0.618	0.7578	0.859	0.944	0.96	0.992	1	1
4	0.039	0.0177	0.0312	0.0595	0.10725	0.1872	0.2769	0.37144	0.5	0.624	0.7215	0.8112	0.9379	0.941	0.968	0.988	0.998

Let us take for example $p_{12} = p_{21} = 1/3$. In this case $\pi_1 = \pi_2 = 0.5$. Because P is symmetric $(PZ)^n = (P^n)(Z)^n$. Therefore using Perron formula we obtain :

$$P^n = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} + \frac{1}{2 \cdot 3^n} & \frac{1}{2} - \frac{1}{2 \cdot 3^n} \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2 \cdot 3^n} & \frac{1}{2} + \frac{1}{2 \cdot 3^n} \end{pmatrix}$$

Considering also $a_1 = 1$ and $a_2 = 2$ we obtain the numerical data summarized in table 1.

Conclusions.

The discrete approach to the diffusion with chemical reactions is usefull at least as an approximate theory. The main advantage of a discrete approach consist in their computability, inasmuch as one is able to circumvent various conceptual difficulties inherent to the continuous approach.

REFERENCES

1. Iordache O., Compound stochastic processes applied in transfer phenomena. Ed. Academiei, București 1981.
2. Kemeny, J., G., Snell J., L., Finite Markov Chains, Princeton, Van Nostrand, 1960.
3. Iordache O., Mixing of Solids Particles, Rev. Chim. 31, 4, 1980, 366-368.
4. Iordache O. Iosifescu M., A Discrete Stochastic Model of Mixing, Proc. 6-th Conf. Probability Theory Braşov, Roumania, September 1979, Publishing House of the Roumanian Academy Bucharest 1981.

Modele discrete pentru procese de mers la întimplare, cuplate.

În această lucrare sînt modelate cîteva fenomene rezultate prin suprapunerea mai multor procese difuzionale. Se studiază comportarea limită a acestora. Se studiază modelul exact şi modelul limită (aproximativ) cu ajutorul funcţiei genera-

UN STUDIU COMPARATIV AL COMPORTĂRII ELECTRICE A POLIETILENEI NERETICULATE ȘI A CELEI RETICULATE ÎN CIMPURI INTENSE DE RADIȚII

DOINA GAVRILĂ, GH. LĂZĂRESCU, D. IORDACHE*

Se face un studiu comparativ al următoarelor mărimi electrice: ρ_s și ρ_v , $\text{tg } \delta$, ϵ , tensiunea electrică de străpungere, la iradierea cu radiații γ a polietilenei neretificate și a celei reticulate chimic, în intervalul de doze de (0—28) MR.

Proprietățile electrice ale polietilenei iradiate sînt mult mai puțin cercetate decît cele mecanice, cu toate că studiul lor este deosebit de interesant din punct de vedere practic, o serie de dielectrici organici fiind utilizați în mod obișnuit în cîmpuri de radiații intense.

Autori ca Paskale [1], Matveev [2], Corițchii [3] au arătat că în polietilenă, ca rezultat al iradierii în aer, cu radiații γ sau cu electroni, are loc întotdeauna o creștere a pierderilor.

Vlasenko [4] a studiat dependența pierderilor de doză și de temperatură în cazul polietilenei de joasă densitate; iradierea duce la creșterea valorii lui $\text{tg } \delta$ și la o dependență cu mult mai accentuată a acesteia de temperatură.

Gradul de cristalinitate diferit al polietilenei de joasă densitate și a celei de înaltă densitate duce la importante deosebiri în valorile lui $\text{tg } \delta$; se arată că în polietilena de înaltă densitate tangenta unghiului de pierderi are valori mult mai mici, fapt explicat prin aceea că grupările carbonil formate prin iradiere iau naștere mai ales în domeniul amorf [5, 6].

Vlasenko [4] a mai arătat că mărimea tensiunii electrice de străpungere pentru polietilena de joasă densitate depinde slab de doza de iradiere, în timp ce rezistivitatea de volum a probelor iradiate variază nemonoton cu creșterea dozei.

În lucrare sînt studiate modificările principalelor caracteristici electrice ale polietilenei (rezistivitate de volum și de suprafață, permitivitate, tangenta unghiului de pierderi, tensiune electrică de străpungere), în intervalul de doze de iradiere (0—28) MR.

O parte din transformările mărimilor electrice determinate au fost explicate prin modificările obținute în spectrele în infraroșu, precum și prin modificările gradului de reticulare.

Materialul studiat. Condiții experimentale de iradiere

Având în vedere utilizarea polietilenei reticulate în instalații care lucrează în câmpuri intense de radiații, ne-am propus un studiu al proprietăților fizico-mecanice ale polietilenei reticulate, aflată în câmpuri intense de radiații.

Au fost studiate comparativ probe de polietilenă reticulată chimic și polietilenă nereticulată, de înaltă presiune, cu densitatea $\rho = 0,922 \text{ g/cm}^3$.

Iradieră probelor s-a făcut cu ajutorul unei surse gama de Co^{60} . Acest tip de iradiere are avantajul că efectele care apar în polietilenă în timpul iradierii cît și după iradiere, se datoresc doar influenței exercitate de radiațiile gama, spre deosebire de iradierile efectuate în acceleratori de particule sau în reactori nucleari, unde există câmpuri mixte de radiații. Camera de iradiere a sursei de Co^{60} utilizate este cilindrică și are un volum util de 4,4 l.

Concluziile la care s-a ajuns din analiza hărților de doze debit în camera de iradiere a sursei au fost folosite pentru realizarea iradierii probelor de polietilenă în condiții experimentale optime.

Probele iradiate sînt de forma unor plăcuțe cu dimensiunile de $180 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$. Iradierea s-a făcut la o doză debit de $6,37 \cdot 10^5 \text{ R/h}$, pentru doze absorbite de $5 \cdot 10^6 \text{ R}$, $10 \cdot 10^6 \text{ R}$, $20 \cdot 10^6 \text{ R}$ și $28 \cdot 10^6 \text{ R}$.

Rezultate experimentale și discuții

Măsurătorile efectuate asupra gradului de reticulare al polietilenei nereticulate iradiate, au arătat că acesta crește pînă la o valoare maximă de 45,66 %, pentru o doză totală absorbită de aproximativ $2 \cdot 10^7 \text{ R}$.

Dacă polietilena este iradiată în continuare are loc scăderea slabă a gradului de reticulare.

Polietilena reticulată are un grad de reticulare inițial ridicat, de 78,07 %. În acest caz s-a observat că pentru iradieri la doze mai mari de 5 MR, gradul de reticulare rămîne practic constant, variațiile măsurate nefiind nesemnificative pentru dozele la care s-a lucrat (pînă la 28 MR).

Dar reticularea materialelor polimere nu produce modificări importante ale proprietăților lor electrice, în timp ce procesele de degradare care au loc le influențează în mare măsură.

În lucrare s-a urmărit, printre altele, și modul în care fenomenele de degradare produse de radiații, ca și alte schimbări structurale, duc la modificarea rezistivității de volum și a celei de suprafață (fig. 1 și 2).

Se observă din figura 1 că forma curbelor obținute este foarte asemănătoare în cele două cazuri. Atît pentru polietilena nereticulată cît și pentru cea reticulată chimic rezistivitatea de volum scade cu creșterea dozei de iradiere.

O dependență asemănătoare se obține pentru rezistivitatea de suprafață, atât în cazul polietilenei nereticulate cit și a celei reticulate chimic.

În toate cazurile, scăderea rezistivității indică faptul că conductivitatea materialului a crescut, aceasta datorându-se unor cauze multiple.

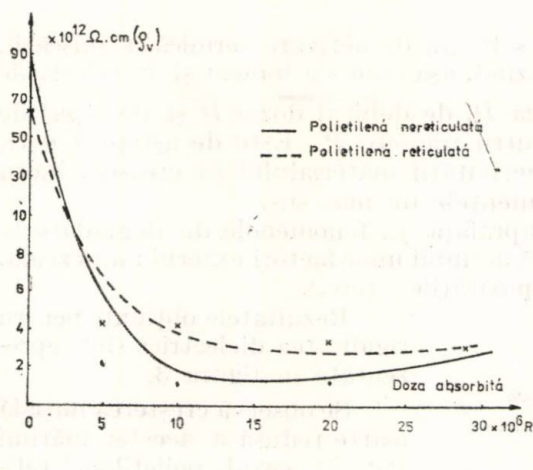


Fig. 1. Dependenta rezistivității de volum de doza de iradiere

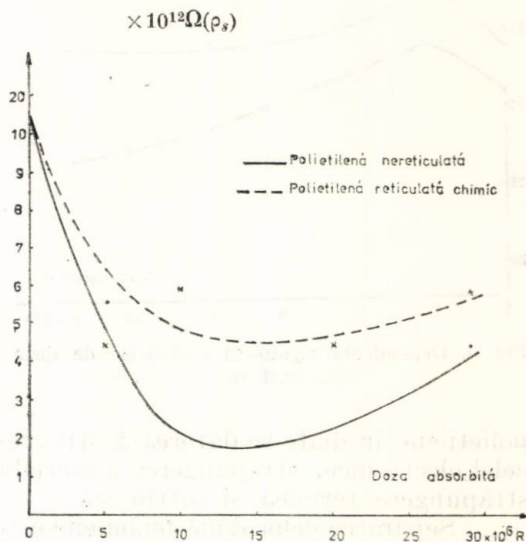


Fig. 2. Dependenta rezistivității de suprafață de doza de iradiere

Se admite că conductibilitatea materialelor polimere se datorează sarcinilor libere existente în material: ioni pozitivi și negativi, electroni și goluri. Până în momentul de față mecanismul de conducție în substanțele polimere nu este deplin elucidat, în acest scop fiind propuse mai multe modele dintre care cele mai importante sînt: mecanismul benzilor, mecanismul tunel și mecanismul „hopping”. Dintre acestea, în cazul conductibilității ionice cel mai bine s-a confirmat mecanismul „hopping”, iar pentru conductibilitatea electronică cel mai plauzibil este mecanismul benzilor.

Admițînd acest mecanism și folosind modelul Einstein în care se presupune că toți ionii oscilează cu o singură frecvență ν_0 , se poate calcula

frecvența de salt, din care se deduce expresia conductivității ionice în cazul general :

$$\sigma = \frac{\sigma'_0}{T} e^{-\frac{E}{k_B T}} n(T, D, \dot{D}, P),$$

în care E reprezintă energia de salt sau de activare termică a mișcării, iar n numărul de purtători depinzînd, așa cum s-a indicat și în relația de mai sus, de temperatură, de doza D , de debitul dozei $\dot{D}$ și de tipul de particulă elementară folosită pentru iradiere P_e . Este de așteptat deci, ca prin creșterea dozei și conductivității materialului să crească, lucru dealtfel verificat și prin experimentele de mai sus.

În cazul rezistivității de suprafață ρ_s , fenomenele de degradare la suprafața polimerului se datorează acțiunii unor factori externi : umezeala, oxigenul din atmosferă, impuritățile (etc.).

Rezultatele obținute pentru rigiditatea dielectrică sînt reprezentate în figura 3.

Se observă creșterea inițială foarte redusă a acestei mărimi atît în cazul polietilenei reticulate chimic cît și a celei nereticate, urmată de o ușoară scădere în ambele cazuri. Polietilena reticulată chimic prezintă avantajul unei tensiuni de străpungere mai ridicate decît tensiunea de străpungere a polietilenei nereticate, ceea ce indică caracteristicile ei superioare în domeniul izolației electrice.

La doze mici de iradiere, scăderea rigidității dielectrice a

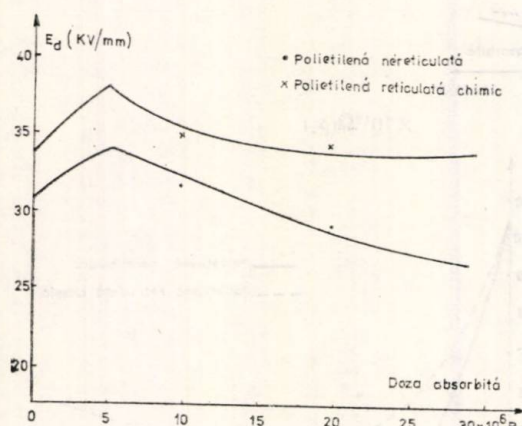


Fig. 3. Dependenta rigidității dielectrice de doza de iradiere

polietilenei iradiate se datorează atît creșterii conductibilității ionice, cît și celei electronice, străpungerea materialului dielectric fiind astfel simultan străpungere termică și intrinsecă.

Separarea celor două fenomene este foarte greu de realizat, în literatură neexistînd date experimentale referitoare la o asemenea posibilitate.

Un alt obiectiv al experimentării l-a constituit studiul dependenței tangentei unghiului de pierderi, la frecvența de 50 Hz, funcție de doza de iradiere (tabelul 1).

Din analiza rezultatelor obținute se observă creșterea continuă a pierderilor, atît în cazul polietilenei nereticate cît

Tabelul 1.

Doza absorbită ($10^6 R$)	Pe nereticulată	Pe reticulată
	$\lg \delta \cdot 10^4$	$\lg \delta \cdot 10^4$
0	1,9	1,8
5	2,0	1,1
10	7,0	6,2
20	5,4	5,9
28	8,0	7,3

și a celei reticulate chimic, dependențele de doza de iradiere fiind destul de asemănătoare.

Creșterea pierderilor în polietilena iradiată, poate fi explicată la această frecvență, prin apariția grupărilor carbonil, puternic polare, puse în evidență prin spectrele în infraroșu efectuate, știut fiind că la frecvența joasă efectul polarizării de orientare este predominant.

Datorită iradierii în aer, oxigenul intervine ducând la degradarea polimerului, fenomen constatat și în cazul altor polimeri.

Observând modificările astfel produse în starea de polarizabilitate a celor doi polimeri iradiați pare de așteptat ca și permitivitatea lor să crească.

Ținând seama de aceasta s-au făcut măsurători ale permitivității polietilenei nereticulate și a celei reticulate chimic la frecvența de 50 Hz la diferite doze de iradiere, rezultatele obținute fiind prezentate în tabelul 1.

Analizând dependența de doză se observă că la această frecvență, pentru ambele tipuri de polietilenă, permitivitatea are creșteri mici, aceste variații fiind neuniforme.

Datorită acestui fapt putem considera că permitivitatea rămîne practic constantă, atît în cazul polietilenei nereticulate cît și a celei reticulate chimic, reticulările produse prin iradiere neinfluențînd această mărime.

Concluzii

Modificările ireversibile ale parametrilor electrice ai polietilenei nereticulate cît și celei reticulate chimic au fost atribuite fenomenelor de degradare produse prin iradiere.

Atît pentru polietilena nereticulată cît și pentru cea reticulată chimic s-a observat scăderea rezistivității de volum cu creșterea dozei, forma curbelor obținute în cele două cazuri fiind asemănătoare.

Dependențe analoage se obțin și în ceea ce privește dependența rezistivităților de suprafață de doza de iradiere.

Scăderea rezistivităților s-a explicat prin creșterea conductibilității polimerului iradiat datorită sarcinilor libere produse prin iradiere: ioni pozitivi și negativi, electroni și goluri.

S-a pus în evidență variația redusă a rigidității dielectrice cu doza totală absorbită în cele două cazuri.

Polietilena reticulată chimic prezintă avantajul unei tensiuni de străpungere mai ridicată decît tensiunea de străpungere a polietilenei nereticulate, ceea ce indică caracteristicile ei superioare în domeniul izolațiilor electrice.

S-a evidențiat creșterea continuă a tangentei unghiului de pierderi la frecvența de 50 Hz, atît în cazul polietilenei nereticulate cît și celei reticulate chimic.

Creșterea pierderilor în polietilena iradiată a fost explicată, la această frecvență, prin apariția grupărilor carbonil, puternic polare, la frecvența joasă efectul polarizării de orientare fiind predominant.

Măsurătorile permitivității polietilenei nereticulate și celei reticulate chimic, la frecvența de 50 Hz, au arătat că această mărime rămâne practic constantă cu creșterea dozei de iradiere.

BIBLIOGRAFIE

1. Paskale, J. V., Herrman, D. L., Minerr, R. I., *Mod. Plastics.*, 41, 239, (1963).
2. Matveev, V. C., Vaisberg, S. E., Karpov, V. L., *Vysokomol. Soedineniya A* 11, 12, 2666, (1969).
3. Corișchii, A. T., Malinschii, Iu, N., *Vysokomol. Soedineniya* 11, 1182, (1960).
4. Vlasenko, V. P., Karpov, V. L., Raschina, E. P., *Finkel' Radioționaia Himia Polimerov* (1966).
5. Djibgașvili, R. I., *Vysokomol. Soedineniya*, 5, 115, (1971).
6. Tihomirov, V. I., *Plasticskie massi*, 10, 146, (1971).

The Study of Electrical Properties of Polyethylene in Strong Radiation Fields

The paper is dealing with a sistematic experimental study of electrical properties of polyethylene and chemical cross-linked polyethylene in strong fields of gamma radiation (0–28 MRad.)

OMPLECȘI AI AMINELOR AROMATICE CU IODUL ȘI CLORANILUL STUDIAȚI PRIN SPECTROSCOPIE IR

MIHAELA BUGEANU *

O serie de aniline au fost studiate prin spectroscopie IR, analizându-se posibilitatea de formare a unor complecși cu transfer de sarcină între acestea și acceptori cum ar fi iodul și cloranilul.

S-au pus în evidență sifturi slabe la complecșii coloranilului și sifturi mari pentru complecșii iodului.

S-a urmărit variația siftului cu bazicitatea punindu-se în evidență și structura geometrică a complexului.

S-a urmărit gradul de hibridizare și tăria legăturii la complecșii menționați din date de frecvențe IR.

Prin acest studiu s-a pus în evidență și tipul complecșilor menționați și anume $n-\sigma$ pentru iod și $\pi-\pi$ pentru cloranil.

Introducere

Cloranilul și iodul sînt 2 acceptori cu afinități ridicate $E_{\text{acloranil}} = 1,4 \text{ eV}$ și $E_{\text{a I}_2} = 1,4 \text{ eV}$.

Cu toate că afinitățile sînt apropiate tipul de complecși pe care-i formează cu aminele aromatice este diferit. Iodul formează complecși $n-\sigma$, interacția majoră localizîndu-se pe azot. Studii în UV și IR ca și în RMN [1—7], demonstrează că, în transfer, este puternic implicat dubletul neparticipant al atomului de azot și mai puțin orbitalii π ai ciclului benzenic. Se arată, de asemenea, că toate mărimile caracterizînd complexul variază puternic cu bazicitatea.

În cazul cloranilului, studiile efectuate [8—10] au pus în evidență faptul că avem de-a face cu complecși $\pi-\pi$, la transfer implicîndu-se nu numai orbitalii „lone pair” dar și orbitalii ciclului benzenic.

De fapt aminele nu pot fi clasificate în donori n sau π pentru că dubletul neparticipant intră în conjugare cu orbitalii π ai ciclului benzenic.

Avînd în vedere discuțiile existente în literatură referitor la tipul de complecși pe care-i formează iodul și cloranilul, ne propunem în această lucrare să studiem modificările aduse de complexare.

Parte experimentală

S-au obținut spectrele IR cu un spectrofotometru Specord.

Aminele au fost de proveniență Merck, iar cloranilul și iodul au fost purificate prin recristalizare din acetonă și prin resublimare.

Solvenții au fost distilați înainte de utilizare.

Pentru domeniul 3200—3600 s-au utilizat cuve de cuarț de 1 cm grosime, pentru celelalte domenii cuve de 0,6 mm de KBr.

S-a lucrat cu CCl_4 și în CS_2 .

Complecșii au fost preparați după cum urmează.

Pentru soluții, complecșii au fost preparați direct în balonul cotate lucrându-se în domeniul $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L acceptor și 10^{-1} — 1 mol/L donor.

Complecșii dimetil-anilinei au fost preparați prin evaporarea din soluție de CCl_4 , iar spectrele au fost obținute în pastilă de KBr.

Rezultate experimentale

Frecvențele obținute pentru aminele pure concordă cu datele din literatură [11] și sînt prezentate în tabelul 1 — pentru regiunea 3200—3600 cm^{-1} .

Atît pentru complecșii cu iod, cît și pentru complecșii cu cloranil se observă în această regiune sifturi ale benzilor de întindere „stretching” simetrice și asimetrice.

Sifturile sînt mai pronunțate la iod între 40—60 cm^{-1} și mai mici la cloranil 10—20 cm^{-1} .

Aceste benzi pun în evidență formarea complexului, iar ordinul de mărime al siftului demonstrează că discutăm de complecși de tării diferite și de tip diferit.

De asemenea, sifturile mai pronunțate la complecșii iodului pun în evidență o modificare mai pronunțată a grupării amino în complecșii iodului și demonstrează că interacția este corelată cu gruparea amino. Sifturile mai slabe caracteristice complecșilor π pentru cloranil pun în evidență o participare a întregii molecule la transfer și nu localizate pe atomul de N.

Sifturile din regiunea 3200—3600 sînt prezentate în tabelul 1.

După cum se observă din tabel apare o modificare a frecvențelor spre frecvențe mai mici.

În cazul complecșilor cu cloranil acest sift e mic dovedind o scădere a tăriei legăturii N—H și o parțială pozitivare a atomului de azot și o creștere a repulsiilor electrostatice cu atomul de hidrogen.

De asemenea, se presupune o micșorare a unghiului H—N—H o dată cu formarea complexului și o creștere a caracterului „S” al legăturii N—H.

O modificare a unghiului H—N—H s-ar datora și impedimentelor sterice din cauza apropierii carbonilului din cloranil, avînd drept urmare o distorsionare a grupării NH_2 .

Tabelul 1

Complex	ν_s	ν_s^c	$\Delta\nu$	ν_{as}	ν_{as}^c	$\Delta\nu$	pKa	σ
Anilină. I ₂	3396	3346	50	3482	3419	63	4,58	0
O-Toluidină. I ₂	3396	3345	51	3481	3418	63	4,44	-0,17
p-Toluidină. I ₂	3390	3344	46	3470	3415	55	5,08	-0,17
p-Anisidină. I ₂	3384	3341	43	3462	3413	49	5,36	-0,27
N-Metilanilină. I ₂	3444	3369	75				4,85	
Anilină. Cloranil	—	3386	10		3474	8		
O-Toluidină. Cloranil	—	3385	11	—	3472	9		
p-Toluidină. Cloranil	—	3375	15		3460	10		
p-Anisidină. Cloranil	—	3364	20		3450	12		
N-Metilanilină. Cloranil	—	3432	12		—	—		

Pentru complecșii cu iodul s-a încercat să se descrie cantitativ acest fenomen și unghiul H—N—H după formula:

$$4\pi^2\nu_s^2 = KNH \left(\frac{1}{mH} + \frac{1 + \cos\theta}{mN} \right)$$

$$4\pi^2\nu_{as}^2 = KNH \left(\frac{1}{mH} + \frac{1 - \cos\theta}{mN} \right)$$

Constantele de forță și unghiurile sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Donor	$K_{NH \cdot 10^{-5}}$	$K_{NH \cdot 10^{-5}}$ dyn/cm	ΔK_{N-H}	θ	θ°
Anilină	6,555	6,338	0,217	111°52'	108°46'
o-Toluidină	6,550	6,334	0,216	111°36'	108°46'
p-Toluidină	6,517	6,327	0,190	110°20'	108°15'
p-Anisidină	6,490	6,318	0,172	100°50'	108°31'

Datele prezentate în tabelul 2 arată că atît constantele de forță cît și unghiurile descrise ca urmare a complexării.

Descrerea densității sarcinii pe azot au ca urmare creșterea repulsiilor electrostatice între N și H și o slăbire a legăturii N—H, o mărire a gradului de hibridizare și o slăbire a legăturii.

Substituentul aduce modificări importante în sifturile obținute.

În general substituenții care au efect respingător de electroni măresc densitatea pe ciclu, deci crește densitatea pe azot.

Se observă sifturi mai mari o dată cu mărirea bazicității aminelor, vezi fig. 1.

De asemenea, constantele de forță variază cu bazicitatea, fig. 2. Pentru iod s-au găsit următoarele relații între frecvențe simetrice și asimetrice și bazicitate:

$$\nu_s^C = 3370 - 5,501 \text{ pka}$$

$$\nu_{as}^C = 3443 - 5,698 \text{ pka.}$$

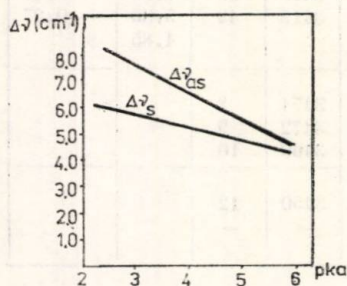


Fig. 1

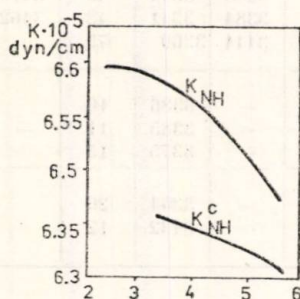


Fig. 2

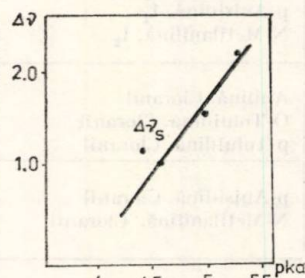


Fig. 3

În fig. 3 se observă variația siftului la banda simetrică și asimetrică cu bazicitate.

Regiunea vibrației C—H este și ea afectată de complexare.

Tipic pentru complexii studiați este siftul spre frecvențe mai mici ai benzii la iod mai pronunțată siftul este explicat printr-o descreștere a caracterului $2p\pi$ al atomului de azot și o reducere a delocalizării. Mărimea siftului s-a găsit a fi dependentă de constanta Hammett a substituenților ciclului după relația

$$\Delta\nu_{CN} = 34,58 - 53,84 \sigma$$

Sifturile acestei benzi se pot vedea în tabelul III și sînt de ordin $25-65 \text{ cm}^{-1}$ demonstrînd o slăbire a legăturii C—N.

Tabelul 3

Complex	ν_{C-N}	ν_{C-N}^C	$\Delta\nu$
1. Anilină. Iod	1276	1250	26
2. O-Toluidină. Iod	1272	1247	25
3. p-Toluidină. Iod	1271	1121	50
4. p-Anisidină. Iod	1262	1199	63
1. Anilină. Cloranil		1262	14
2. O-Toluidină. Cloranil		1260	12
3. p-Toluidină. Cloranil		1251	20
4. p-Anisidină. Cloranil		1237	25

Sifturile mici pînă în 20 cm^{-1} a acestei legături pentru complexii cloranilului demonstrează că plecarea electronului se face parțial de pe azot, parțial de pe ciclu, densitatea micșorată de pe azot fiind compensată de o migrare de sarcini de pe ciclu pe atomul de azot.

De asemenea siftul este corelat cu constanta Hammett după cum urmează.

Tot în această regiune s-a observat la o-toluidină I_2 apariția unei noi benzi de la 804 cm^{-1} .

Banda carbonilului din complecșii cloranilului este și ea afectată de complexare.

Siftarea spre frecvențe mari dovedește o întrerupere a conjugării pe ciclu și un caracter semichinoidic. Aceasta ar presupune că în complex electronul se localizează pe atomul de oxigen, una din legături căpătînd caracter de dublă legătură.

Un caz interesant îl reprezintă complecșii N, N — dimetil anilinei cu iodul și cloranilul.

La complexul cu iodul se remarcă o modificare a benzii de la $2800\text{--}3100$. Astfel vibrația C—H ciclul se siftează de la 3100 la 2960 , iar vibrația metil de la 2800 la 2880 . De asemenea, se observă modificări la banda C—N de la 1340 și un sift de 40 cm^{-1} în complex dovedind o slăbire a legăturii C—N.

Vibrațiile de deformare δ_{CH} de la $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ se modifică puternic și se exaltă dovedind o implicare puternică a ciclului aromatic în complexare.

Complecșii cloranilului cu N,N dimetil anilina pune în evidență modificări mult mai puternice ale vibrațiilor față de aminele primare. Un sift de la 2800 la 2960 la gruparea metilică pune în evidență și modificarea benzii ce s-ar datora distorsionării puternice a grupului $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, precum și o participare pronunțată a dubletului neparticipant al azotului. Siftul la legătura C—N este mic de 20 cm^{-1} , dar se observă modificări importante la vibrația δ_{C-H} de la 1100 cm^{-1} .

Sifturi de 40 cm^{-1} se remarcă la vibrația grupării carbonil.

Toate dovedesc că e vorba de un complex $\pi-\pi$ puțin mai tare față de aminele primare.

Tot în cazul dimetil anilinei, s-au pus în evidență un complex obținut prin evaporare și uscare la cald care prezintă modificări tipice de complex ionic. În primul rînd banda de la 2800 cm^{-1} siftată puternic de la 3200 pînă la 3400 , banda carbonilică apare la 1740 dovedind o puternică întrerupere a conjugării în carbonil, apariția unei noi benzi la 1170 și modificări ale vibrațiilor ciclului aromatic.

Toate acestea pun în evidență o structură ionică cu sarcină pozitivă pe azot și negativă pe oxigen.

Concluzii

Studiul prezentat pune în evidență caracterul $n-\sigma$ al complecșilor iodului cu amine aromatice, precum și caracterul $\pi-\pi$ al complecșilor cloranilului pentru care se propune o structură „sandwich”.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Tsubomura, J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960) 41
2. A. C. Chandra, D. C. Mukerjee, Trans. Farad. Soc. 60 (1964) 62
3. M. Ciureanu, Teză (1977) p. 80. 99
4. A. Tratiello, J. Chem. Phys. 41 (1964) 2204
5. M. Ciureanu, M. Contineanu (în presă)
6. J. Lauransan, J. Corset, Ann. Chem. 4 (1969) 475
7. G. Lichtfus, Z. Zeegers Huyskens, Bull. Chem. Soc. Belge 82 (1973) 123
8. M. Bugeanu, (în presă)
9. D. C. Mukerjee, A. K. Chandra, J. Chem. Phys. 68 (1964) 477
10. S. K. Chakrabarty, A. K. Chandra, Naturwiss 206 (1962)
11. P. J. Krueger, Ca. J. Chem. 40 (1962) 2300

Chloranil and Iodine Complexes Studied by IR Spectroscopy

In the present paper we studied IR spectra of chloranil and iodine complexes. We put in evidence unimportant modifications in these spectra consisting in shifts of principal bands.

We determined force constants and degree of hybridization for these complexes.

A correlation between $\Delta\gamma$ (the major shifts) and pK_a is described in the paper.

C.Z.: 542.65:536.711:547.473.2

INFLUENCE OF THERMAL CONDITIONS ON CRYSTALLINITY AND STRUCTURAL HOMOGENEITY OF ALKALINE POLYAMIDE

RODICA VÎLCU, MIHAELA OLTEANU, FLORICA IRINEI *

Influence of the thermal conditions has been studied on crystallinity and homogeneity of the anionic polymerized polycaprolactam by adiabatic process in a tubular reactor of industrial dimensions.

Influence of the thermal conditions has been studied on crystallinity and homogeneity of the anionic polymerized polycaprolactam by adiabatic process in a tubular reactor of industrial dimensions. Temperature of the reacting mixture was maintained constant (95°C) for all samples, the reactor temperature varying between 120°—175°C. The reaction exotherms were recorded for each sample by means of thermocouple batteries immersed into the reaction bulk. As the process is adiabatical the degree of crystallinity of the polymer of the instant of reaching maximal temperature has been determined from the exotherms. Final crystallinity of the solid polyamide was determined from enthalpy of melting obtained from DSC data) and densities. It has been established that reactor temperature does not influence decisively the final crystallinity, but the crystallinity obtained at maximum temperature of the process is higher if the reactor is maintained at a temperature closer to that of the reacting mixture.

Below 130°C, the process does not proceed adiabatically; between 135°—145°C the crystallization takes place in parallel with polymerization, thus removing the danger of occurring structural defaults, such as holes within the bulk of the solid polyamide: above 145°C an amorphous polyamide is initially obtained which crystallizes subsequently, hole occurrence being thus favoured in the bulk of the solid polymer.

Introduction

The procedure of rapid polymerization of the lactams at temperatures below the polymer melting temperature under adiabatical conditions has proved remarkable for industrial manufacturing of some amide semi-

Manuscript received 18 March 1982

* Prof. dr. doc.; Lecturer; Lecturer, Chair of Physical Chemistry

products with superior mechanical properties. By adiabatical anionic polymerization, concomitant polymerization and crystallization of caprolactam take place [1-3]. Theoretically, the procedure of polymerization and crystallization below melting temperature should eliminate the danger of formation of the structural defaults, such as holes within the solid polyamide, non-homogeneity on cooling from melt due to the important volume contraction and non-uniform temperature of the samples [4-6]. Yet, because the temperature differences between reacting mixture and reaction vessel temperature, in outfits of certain profiles, undesirable contractions occur with formation of some structural nonhomogeneity. In the present contribution the determination has been followed of the thermal conditions for obtaining polyamides with high crystallinity and homogeneous structure in the form of small-diameter bars (5 cm).

A tubular reaction vessel was purposely built, of dimensions close to those used in industrial manufacturing of the polyamide bars. Composition and temperature (95°C) of the reacting mixture were the same for all samples, the reaction vessel temperature being varied between 120—175°C. The temperature variation during adiabatic polymerization and crystallization was followed by recording reaction exotherms in three different points of the reactor. The way the exothermal process takes place was correlated to polymer crystallinity at the instant of reaching maximum temperature and to structural homogeneity of the solid polyamide.

Experimental part

The ϵ -caprolactam polymerization has been done by anionic polymerization with metallic Na (0.3 mole %) as catalyst and toluylendiisocyanate (0.3 mole %) as activator. The monomer (10 moles) was dried under vacuum in a glass vessel with three necks, heated at 40°C till humidity decreased below 20 ppm. After monomer melting at 95°C, metallic Na and activator are added in an Ar counter-current. Reacting mixture is poured right away into the reactor, thermostated with silicone oil and Argon flushed. The tubular reactor (60 cm height and 5 cm inner diameter) of stainless steel was provided with a tight lid with a PTFE washer. During the adiabatic exothermal process, the temperature of the reaction vessel has been kept constant. The temperature variation during the reaction has been followed by means of three batteries of copper-constantan thermocouples introduced through the lateral wall of the reactor and fastened to the latter with thermo-resistant resin. The cold joints were maintained at 0°C in a Lauda Type Ultracryostat. The temperature variation during the process was recorded on Radelkis apparatus type OH—841.

Polymerization efficiency has been determined by extracting the non-reacted monomer with boiling water for 5 hours and its values range between 97.7—99.8%.

Heat of melting, ΔH_m , of the solid polyamide was determined with a DSC-2 Perkin Elmer Calorimeter on 5-6 mg samples, at a heating rate of 20.00°/min.

Area of the melting peak was determined by planimetry, the proportionality factor (K) between area (A) and heat of melting being equal to 1.35 ± 0.1 mcal/cm². It was used as standard substance. The heat of melting determined with an accuracy of 10% [7] is calculated from relation:

$$\Delta H_m = \frac{K \cdot S \cdot A}{G \cdot V} \quad (1)$$

where S is sensibility (10 mcal/s), G sample weight and V recorder speed. The solid polyamide crystallinity is calculated from ratio between ΔH_m of the sample and heat of melting for a polyamide of 100% crystallinity, for which literature gives a value of 45 cal/g [8, 9].

Density of the solid polyamide has been determined by pycnometric method in benzene at 20°C with a precision of 0.004 g/cm³ [10]. The sample crystallinity is calculated by relation [11]:

$$\text{crystallinity } \% = \frac{\frac{1}{d_p} - \frac{1}{d_a}}{\frac{1}{d_c} - \frac{1}{d_a}} \times 100 \quad (2)$$

where d_p is sample density, d_a is amorphous amide density and d_c is density of the 100% crystalline polyamide. Value of 1.084 g/cm³ [12] was taken for d_a and values of 1.225 g/cm³ and 1.124 g/cm³ were employed for α -crystalline [13] and α -paracrystalline [12] forms, respectively.

Mechanical properties, bending strength and shock bending strength were measured with a Dynstat apparatus type DYS (VEB Leipzig) using small samples (length 15 mm, width 10 mm, thickness 1.5–4.5 mm).

Results and discussions

The reaction exotherm recorded in three different points along the reactor is the same for a sample as the way temperature develops within the whole bulk is identical. The shape of the exotherms depends on reactor temperature as the temperature of the reacting mixture is 95°C for all samples. The exotherms recorded for samples obtained at different temperatures of the reactor fit the three types of curves in figure 1. For temperatures between 120–135°C, a curve — type exotherms are characteristic; between 135–145°C, b curve type exotherms and between 145–175°C, c curve-type exotherms.

Laboratory studies of adiabatic anionic polymerization of the caprolactam have pointed out the influence of the initial temperature, T_i , of the reacting mixture on development of the reaction temperature in time and on polymer crystallinity [14]. Due to the relatively small thermal effect of the caprolactam polymerization [15] comparable with the thermal

effect of crystallization [8], under adiabatic conditions, starting from a high initial temperature (over 150°C), the two exotherm processes can be separated, the crystallization taking place after completing the polymerization. The forming process of the amorphous polymer is characterized by the *a* exotherm in fig. 2. For T_i values below 150°C , crystallization proceeds in parallel with polymerization, the crystallinity degree of the polymer being higher, the lower the initial temperature. At a $T_i < 100^{\circ}\text{C}$ value, a polyamide with a maximum degree of crystallinity is obtained at the instant of reaching final temperature (*b* curve in fig. 2).

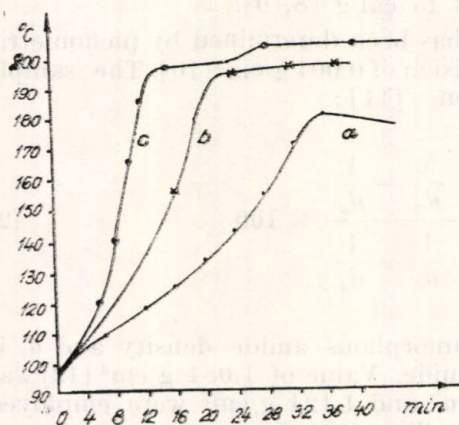


Fig. 1

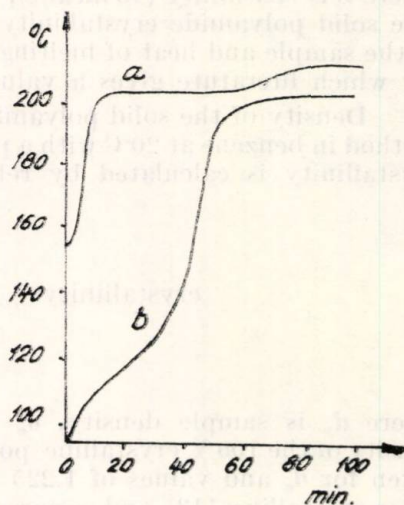


Fig. 2

Under studied conditions when temperature of the reactor during polymerization is different from the initial temperature of the reacting mixture a thermal exchange takes place which influences temperature evolution. When the reactor temperature is maintained between $120-135^{\circ}\text{C}$ the exotherm (*a* curve in fig. 1) indicates a relatively small polymerization rate, a long time for reaction development and a final temperature below 200°C .

The exotherm should be similar to the *b* curve in fig. 2 but, because the long reaction time, the process did not any longer proceed adiabatically.

If reaction would take place under adiabatical conditions, with a maximum degree of crystallinity for a reactor temperature equal to the one of the initial mixture (95°C).

At reactor temperatures between $135-145^{\circ}\text{C}$, the exotherm (*b* curve in fig. 1) is similar to the *b* curve in fig. 2 characteristic to a polymerization accompanied by crystallization under adiabatical conditions, the final temperature being 200°C . In this case, a not-to-high polymerization rate allows nucleation to occur in parallel with the polymerization one obtaining thus polyamides without structural imperfections due to the

sudden volume contraction. This contraction always occurs on crystallization of a polymer from the melt [6]. The exotherms obtained at reactor temperatures between 145–175°C (c curve in fig. 2) are similar to the a curve in fig. 2. The temperature T_r , corresponding to the upwards-sloping part of the exotherm has been taken as temperature of the reaction onset. At the constant of reading final temperature of 200°C, amorphous polymer is obtained in an as higher a proportion, the higher the reactor temperature. By comparison to a curve in fig. 2, it has been considered that a temperature of 150°C for the reaction onset is characteristic to obtaining amorphous polyamide (T_a).

Polymer crystallinity, C , at the instant of reaching maximum temperature can be calculated from enthalpy of the sample obtained at a certain temperature H_r , enthalpy of the amorphous form, H_a , and enthalpy of the crystalline form, H_c , with relation :

$$C = \frac{H_r - H_a}{H_c - H_a} \quad (3)$$

During adiabatical polymerization process, the enthalpy of the system is constant and equal to the reacting mixture enthalpy at the temperature T_r , when polymerization starts. Under these conditions H_r , H_a and H_c represent the reacting mixture enthalpies at the temperatures T_r , T_a and T_c , respectively. Using for heat capacity of the reacting mixture the relation found by Birós [14], which is valid over 100–200°C range,

$$c_p = 0.28 + 0.00107 T \quad (4)$$

and taking into consideration the fact that final reaction temperature is the same for all samples, the relation (3) becomes :

$$C = \frac{0.28(T_r - T_a) + 0.000535(T_r^2 - T_a^2)}{0.28(T_c - T_a) + 0.000535(T_c^2 - T_a^2)} \times 100. \quad (5)$$

The crystallinity calculated with relation (5) is presented in table 1, for $T_c = 95^\circ\text{C}$ and $T_a = 150^\circ\text{C}$.

In the case of polyamides with variable content of amorphous phase, the crystallization goes on after reaching final temperature. Final crystallinity of the polyamides after extracting the bars from the reactor as determined from DSC data and densities is presented in table 1. High final crystallinities result from these data for polyamides obtained under the conditions of simultaneous crystallization and polymerization. Mechanical properties of samples obtained at reactor temperatures of up to 145°C are superior to the mechanical properties of those obtained above this temperature value: shock bending strenght is 46 Kgf/cm² instead of 30 Kgf/cm² and bending strenght is 2100 Kgf cm/cm³ instead of 1700 Kgf cm/cm³. On top of that, samples with superior mechanical properties are homogeneous, without the defaults, that is holes which are always present in the polyamide bars obtained at temperatures above 145°C.

Table 1.
Characteristics of the anionic polymerization of
 ϵ -caprolactam
(reacting mixture temperature is 95°C)

Reactor temp °C	Temp. of starting the reaction °C	Type of exotherm (Fig. 1)	Polyamide* crystallinity at max. temp (%)
120	95	a	non adiabatic process
130	118	a	
135	119	b	
140	120	b	56,3
145	122	b	52,7
150	135	c	28,7
155	137	c	24,9
160	140	c	19,2
165	145	c	9,7
170	147	c	5,8

*1) as calculated from relation (5): $T_a = 150^\circ\text{C}$; $T_c = 95^\circ\text{C}$

Table 2.
Characteristics of the solid polyamide as a function of
preparation conditions

Reactor temp.	Crystallinity %		Internal cavities	Bending strength Kg f/cm ³	Shock bending strength Kg f/cm ³
	From DSC data	From density data a* b**			
120	53.2	53.01 79.65	absent	2121	46
130	54.0	58.64 87.97	absent	2200	46
135	54.5	57.67 86.50	absent	2138	47
140	54.6	65.21 97.82	absent	2196	45
145	54.4	62.94 94.41	absent	1936	43
150	54.0	56.41 84.61	holes	1745	40
155	53.0	49.70 74.55	holes	1811	32
160	50.9	39.52 59.30	holes	1752	30
165	49.4	37.26 55.89	holes	1729	30
170	49.5	29.33 44.00	holes	1643	30

*1) calculated from (2) with $d_c = 1.225 \text{ g/cm}^3$ ¹³
 **1) calculated from (2) with $d_c = 1.174 \text{ g/cm}^3$ ¹²

Studies carried out on rapid polymerization of a caprolactam with 0.3 mole % sodium and 0.3 mole % acetyl caprolactam evidenced the influence of the initial reaction temperature on morphologic structure of solid polyamide [16]. At initial temperatures below 135°C, polydisperse heterogeneous structures have been obtained and above this temperature spherulitic, monodisperse structures.

In conclusion, it results from presented data that, under certain conditions for industrial manufacturing of some polyamide semiproducts, when there is a temperature difference between reacting mixture and reactor, the temperature of the latter plays a determining role on both sample homogeneity and crystallinity.

In this particular case, homogeneous polyamide bars with high crystallinity and superior mechanical properties have been obtained at reactor temperatures between 135–145°C, the reacting mixture temperature being 95°C.

REFERENCES

1. O. Wichterle, J. Sebenda, J. Kralicek, Fortsch-Hoch polymer-Forsch. 2, 578 (1961).
2. M. A. El. Azmirli, V. V. Korschak, V. A. Sergeev, Vysokomol. Soedin. A 9, 950 (1967).
3. S. W. Shalaby, H. K. Reimschuessel, J. Polymer Sci., 15, 1349 (1977).
4. P. Cefelin, J. Trekoval and Z. Drabek, Chem. Listy, Praha (Chem. Bl). 52, 1243 (1958).
5. J. Kralicek, J. Sebenda, Z. Zadar, O. Wichterle, Chem. Prum. Praha (Chem. Ind.), 11, 377 (1961).
6. J. Sebenda, Faserforsch. und Textiltechnik 26, 614 (1975).
7. M. Dole, J. Polymer Sci., C 18, 57 (1967).
8. P. Marx, C. W. Smith, A. R. Worthington, M. Dole, J. Phys. Chem. 59, 1015 (1955).
9. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2697 (1963).
10. B. Wunderlich, „Macromolecular Physics”, vol. 1 Academic Press. 1973 p. 389.
11. F. N. Liberti, B. Wunderlich, J. Polymer Sci., A2, 833 (1968).
12. L. G. Rodan, H. S. Kaufman, J. Polymer Sci., B1, 603 (1963).
13. D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. T. Smith, J. Polymer Sci., 17, 159 (1955).
14. O. Witherle, J. Sebenda, J. Tomka, J. Polymer Sci., 57, 785 (1962).
15. S. M. Skuratov, A. A. Strepichev, V. V. Voevodski, E. N. Kanarskaya, Doklady Akad. Nauk. SSSR, 86, 1155 (1952).
16. J. Sebenda, Z. Pelzbauer, J. Tomka, Collection Czechoslov. Chem. Commun. 28, 310 (1962)

Influența regimului termic asupra cristalinității și omogenității structurale a poliamidei alcaline

S-a urmărit influența regimului termic asupra cristalinității și omogenității policaprolactamei polimerizată anionic în proces adiabatic, într-un reactor tubular de dimensiuni industriale.

COMPOZIȚII ȘI PARTICULARITĂȚI TEHNOLOGICE ALE FABRICĂRII CIMENTULUI PORTLAND PENTRU SONDE DE MARE ADÎNCIME. INFLUENȚA TEMPERATURILOR ȘI PRESIUNILOR RIDICATE ASUPRA COMPORTĂRII LA ÎNTĂRIRE A CIMENTULUI PORTLAND

Partea III-a. Investigații industriale

I. TEOREANU, CECILIA HRIȚCU *

În lucrarea de față se face, pornind de la informații de literatură și cercetări proprii anterioare, o amplă prezentare și interpretare a investigațiilor de laborator și industriale realizate în vederea obținerii de cimenturi tip portland pentru sonde de mare adîncime. Se prezintă particularitățile compoziționale și tehnologice ale fabricării unor astfel de cimenturi.

Loturi experimentale de clincher și ciment obținute în fabrică

În vederea stabilirii caracteristicilor finale ale cimenturilor pentru sonde de mare adîncime, au fost executate loturi ale căror caracteristici au fost determinate în laborator și a căror comportare a fost verificată pe sonde în funcțiune.

În acest scop, pe baza rezultatelor obținute în laborator prin investigarea cimenturilor 1—16 (v. Partea a II-a) s-au produs, la fabrica de ciment Cernavodă, 6 loturi de ciment de aprox. 150 t fiecare [1].

La primele două loturi s-a urmărit verificarea posibilităților de realizare industrială a clincherului din domeniul de compoziție cercetat, precum și definitivarea compoziției minerale a clincherului și a condițiilor de clincherizare. Probe de clincher din aceste 2 loturi au fost măcinate numai în moară de laborator. Loturile 3 și 5 au fost măcinate atît în moară de laborator cît și industrial într-o moară tip „Vulcan” din fabrica de ciment Cernavodă. Al 4-lea lot de clincher a prăfuit în majoritate (~ 90%) și nu a putut fi măcinat, iar ultimul lot (6) a fost măcinat în laborator și la fabrica de ciment Comarnic, acesta din urmă a fost experimentat la sondă.

Pentru primul lot de clincher, s-a propus o compoziție caracterizată printr-un conținut mare de C_2F (în jur de 7%) și suma silicaților mică (în jur de 70%), iar pentru al 2-lea lot compoziția s-a caracterizat prin suma silicaților mare (peste 80%) și un conținut de C_2F mic (în jur de

2%). Deoarece cimentul provenind din clincherul lotului 2 a confirmat rezultatele cercetării de laborator, corespunzând mai bine scopului urmărit, compoziția acestuia a fost propusă pentru următoarele 4 loturi.

Materiile prime folosite la prepararea loturilor semiindustriale de clincher au fost: calcar provenit din cariera Corbu-Luminița — jud. Constanța, loess din cariera fabricii Cernavodă, diatomit provenit din cariera Pătirlagele — jud. Buzău și cenușă de pirită provenită de la Uzina Chimică Năvodari.

Oxizii principali, pierderea la calcinare și modulele materiilor prime, folosite la producerea loturilor de clincher, au variat în limitele indicate în tabelul 1.

Tabelul 1.

Caracteristici de compoziție și module	Calcar	Loess	Diatomit	Cenușă de pirită
P.C., (%)	42,7 - 43,6	11,0 - 11,4	6,5 - 8,3	med.
SiO ₂ , (%)	0,4 - 1,6	56,9 - 57,6	82,2 - 83,7	13,3 - 16,3
Al ₂ O ₃ , (%)	0,3 - 0,7	11,3	3,5 - 4,8	3,5 - 3,8
Fe ₂ O ₃ , (%)	0,1 - 0,2	4,0 - 4,1	0,9 - 1,9	69,6 - 73,3
CaO, (%)	54,4 - 55,5	8,9 - 9,5	0,3 - 2,8	1,5 - 2,7
M _{Si}	1,0 - 1,8	3,7	12,2 - 20,5	0,2
M _{Al}	3,2 - 3,6	2,8	2,5 - 4,1	0,1

Caracteristicile pastei brute, obținută din materiile prime de mai sus măcinate și amestecate în baza dozajului rezultat din calcul, sînt cuprinse în tabelul 2.

Tabelul 2.

Caracteristici fizice și compoziționale	Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 4	Lot 5	Lot 6
CaCO ₃ , (%)	71,2	72,6	73,2	72,9	73,2	72,8
Apă, (%)	38,4	41,6	40,5	41,5	41,6	41,0
R/009, (%)	8,1	10,0	7,7	11,0	8,6	7,4
R/020, (%)	1,2	1,6	1,0	2,0	2,1	0,9
Greut. litrică (g/L)	1620	1540	1600	1530	1550	1520

Clincherizarea amestecurilor brute, din care rezultă clinchere portland feritbelitice conținînd ferit de calciu, prezintă unele particularități. Aceste particularități se referă, în special, la migrarea [2], în condiții de clincherizare uzuale, a ionilor de calciu și de fier, în faza lichidă care începe să

se formeze în jur de 1250°C și care datorită conținutului ridicat în oxid feric al acestor compoziții este mai fluidă. Această migrare, selectivă, se datorează apariției, în granula de clincher în curs de formare, a unui gradient termic care provoacă sau activează fenomenele de capilaritate și de variație a echilibrului fazal. Ea are ca efect imediat dezomogenizarea compoziției fazale și a structurii clincherului. În granula de clincher se formează o zonă periferică, mai bogată în compuși cu fier și silicat tricalcic, deseori găsiindu-se și calce liberă, și o zonă centrală, mai bogată în silicat dicalcic, în care se găsește uneori chiar silice nelegată. Această dezomogenizare a compoziției fazale a clincherului, pusă în evidență prin analiza chimică și microscopică, are drept consecință modificarea proprietăților cimentului respectiv. Ea poate fi accentuată la clincherile cercetate, inclusiv în condiții industriale, în cazul unei zone de clincherizare scurtă și cu temperatură relativ ridicată.

O altă comportare caracteristică a clincherelor de compoziția utilizată, bogată în silicat dicalcic, este tendința accentuată de a pulveriza, fenomen care se datorează transformării polimorfe a silicatlui dicalcic (prin trecerea sa din forma β în forma γ), care are loc în timpul răcirii clincherului, la temperaturi sub 600°C . Această tendință de dezagregare este favorizată de fenomenul migrării, în urma căruia, după cum s-a mai arătat, în centrul granulei de clincher se constată o creștere a conținutului de silicat dicalcic și o scădere a conținutului de Fe_2O_3 din faza celitică și vitroasă. Efectul stabilizării fizice și cristalo-chimice a $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ corespunzător structurii omogene a clincherului, poate fi diminuat în cazul clincherelor cercetate, din care cauză are loc prăfuirea clincherului [3].

Măsura tehnologică de remediere a neomogenității structurale a clincherului (v. [4]) a urmărit ca, prin reducerea temperaturii maxime a agentului de încălzire, să se reducă gradientul termic din granula de clincher pe parcursul zonei de formare a fazei lichide. În acest scop s-a modificat curba de temperatură a fluxului gazos și implicit a materialului supus arderii; creșterea temperaturii, odată cu apariția topiturii, s-a făcut mai lent, zona de formare a topiturii s-a lungit și deci gradientul termic s-a redus; ca urmare, migrarea selectivă a fazei lichide, cu consecințele legate de ea, a fost astfel, în general, înlăturată.

În condițiile în care s-au produs experimentările industriale, cu excepția lotului 4 la care clincherul a prăfuit aproximativ 90%, celelalte loturi s-au realizat cu dezagregare nulă sau de pînă la 10%, praf.

Compozițiile realizate ale loturilor experimentale de clincher sînt arătate în tabelul 3.

Greutatea litrică a clincherului a avut următoarele valori:

	Lot 1	Lot 2	Lot 3	Lot 5	Lot 6
greutate litrică (g/l)	1540	1550	1545	1540	1630

Aceste valori indică un grad bun de clincherizare; ele sînt mai mari decît ale clincherelor uzuale, datorită conținutului mai ridicat în Fe_2O_3 ale clincherelor corespunzătoare.

În cazul clincherului din lotul 4, care a suferit o puternică dezagregare (de pînă la 90%) s-a pus în evidență, la examinarea sa fizico-chimică (tabel 4), o puternică dezomogenizare a compoziției fazale. Din punct de vedere compozițional, se constată (din tabelele 3 și 4) că raportul

C_2S/C_2F al clincherului din lotul 4 (media cuptoarelor) are o valoare foarte mare (107) în comparație cu clincherele din loturile care au prăfuit foarte puțin (de ex. 21,8 la lotul 3; 23,5 la lotul 5 și 22,6 la lotul 6). S-a dedus și de aici că, la un conținut de C_2S în clincher de peste 60%, este necesară prezența feritului dicalcic, ca stabilizator al formei β , în proporție de 2—3%.

Tabelul 3

Caracteristici de compoziție și module	Lot 1			Lot 2			lot 3	lot 5	Lot 6
	C_1^*	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3			
C_3S , (%)	15,8	10,0	14,8	25,6	26,1	40,6	17,3	16,8	12,3
C_2S , (%)	55,2	60,4	56,5	55,6	54,6	41,2	63,3	62,1	65,7
C_4AF , (%)	17,1	18,2	18,1	14,6	15,3	15,5	14,2	15,0	14,9
C_2F , (%)	8,4	7,7	7,0	1,6	1,4	0	2,9	2,6	2,9
M_{Si}	1,65	1,65	1,70	2,98	2,87	3,01	2,85	2,67	2,69
M_{Al}	0,34	0,36	0,38	0,53	0,55	0,64	0,47	0,49	0,47
S_K	0,77	0,75	0,70	0,78	0,78	0,83	0,75	0,75	0,74

*C = cuptor

Tabelul 4

Caracteristici de compoziție și module	Cuptor 2		Cuptor 3		Media cuptoarelor granule
	granulă	praf	granulă	praf	
C_3S , (%)	21,6	—	—	—	12,1
C_2S , (%)	55,0	79,3	79,3	80,0	64,2
C_4AF , (%)	16,5	14,3	11,9	12,1	14,6
C_2F , (%)	—	1,5	3,2	1,8	0,6
C_3A , (%)	0,7	—	—	—	—
SiO_2 (%) liber	—	0,9	0,8	0,5	—
M_{Si}	2,7	3,4	3,4	3,8	3,1
M_{Al}	0,6	0,5	0,4	0,5	0,6
S_K					0,73

Analizând factorii tehnologici care au condus la prăfuirea clincherului din lotul 4, s-a conchis că se poate evita complet dezagregarea compoziției fazale și a structurii acestuia, prin realizarea concomitentă a următoarelor măsuri, în afara celei privind curba de clincherizare (menționată anterior):

- asigurarea unei bune omogenizări a amestecului brut;

— realizarea unei lipituri normale (fără inele) pe căptușeala refractară a cuptorului, la alimentarea cu pasta corespunzătoare acestui tip de ciment ;
 — menținerea unui regim termic al cuptorului cât mai uniform pe întreaga durată a clincherizării.

Probe medii de clincher, prelevate separat pe fiecare cuptor (loturile 1 și 2) și din întreaga cantitate produsă (loturile 3, 5, și 6) au fost măcinate în moară de laborator și apoi examinate din punctul de vedere al timpului de îngroșare, în primul rînd, pentru a verifica din nou relația dintre compoziția mineralogică și condițiile de clincherizare, pe deoparte, și proprietățile reologice ale cimenturilor respective, pe de altă parte și, apoi, pentru a preciza condițiile de măcinare industrială.

Caracteristicile tehnologice și fizice ale cimenturilor de laborator, provenite din clincherele industriale sînt ilustrate prin datele înscrise în tabelul 5.

Tabelul 5

Cimentul		Suprafața specifică [cm ² /g]		Compoziția granulometrică [%]:							
		Blaine	B.E.T.	0-12 μm	12-19 μm	19-30 μm	30-45 μm	45-60 μm	60-90 μm	90-200 μm	+200 μm
Lot 1	media	2020	6660	24,8	5,6	14,7	16,1	9,8	16,0	12,4	0,9
	abatere medie pătratică	±64,0		±6,6	±3,6	±2,6	±1,3	±1,6	±2,2	±7,4	±0,4
Lot 2	media	2050	6380	20,9	9,9	11,9	18,2	13,0	14,4	11,3	0,6
	abatere medie pătratică	±64,0		±0,1	±1,7	±0,2	±1,4	±1,9	±0,2	±4,1	±0,4
Lot 3	media	2100	6780	22,1	11,5	11,8	20,0	17,2	12,5	5,0	0,2
	abatere medie pătratică	±138,0	±1400	±1,9	±0,0	±2,1	±0,1	±0,1	±1,6	±2,2	±0,0
Lot 5	1 probă	2180		24,3	5,9	10,8	18,0	>45 μm 40,9			
Lot 6	media	2130									

Examinînd comparativ parametrii fineții de măcinare, rezultă că suprafața specifică a fost în medie, aproximativ de același ordin de mărime : 2020—2180 cm²/g în cazul determinării acesteia prin metoda permeabilității (Blaine) și 6380—6780 cm²/g în cazul determinării prin metoda adsorbției (BET). Granulometria cimenturilor a fost practic aceeași în ceea ce privește fracțiunea sub 30 μm (41—45 %), evidențiindu-se unele deosebiri în partea grosieră a spectrului (cantitativ mai redusă). În această situație variația comportării cimenturilor în timpul îngroșării pastelor a putut fi atribuită în cea mai mare măsură variației constituției fazale și structurale a clincherelor.

La determinarea timpului de îngroșare (tabel 6), cimentul provenit din lotul 1 de clincher, caracterizat prin conținut mare de C₂F (~ 8 %) și suma silicaților mică (~ 71 %) nu a dat rezultate satisfăcătoare, deoarece la finalul determinărilor, proba de ciment a apărut întărită în bloc în jurul agitatorului, rotindu-se odată cu acesta și în consecință falsificînd rezultatul.

Tabelul 6

Nr	Proba de ciment provenită din clincher	S.Sp. Blaine [cm ² /g]	Nr. de- term.	Timpul [min.] corespunzător realizării unei consistențe, în [U.C], de:										Aspectul probei la sfârșitul determ.
				30	40	50	60	70	80	90	100			
1	Lot 1, cuplor 3	2130	1	233	240	243	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	bloc
2	Lot 2, cuplor 1	2020	2	152	152	154	171	186	200	202	nd	nd	nd	normal
			3	nd	302	302	310	318	nd	nd	nd	nd	nd	"
3	Lot 2, cuplor 3	1980	4	nd	90	91	92	150	165	nd	nd	nd	nd	"
4	Lot 3, media cuploarelor	1980	5	nd	140	204	213	224	229	231	236	241	246	normal
			6	nd	190	207	214	217	220	221	222	223	224	"
5	2 - 3	2240	7	nd	98	100	102	170	173	175	180	181	182	normal
			8	nd	113	154	162	171	178	184	190	191	192	"
6	Lot 5, media cuploarelor	1970	9	181	204	219	222	232	239	244	249	250	251	"
			10	186	194	204	206	213	219	224	229	230	231	"
7	1 - 3	2180	11	168	196	215	223	232	241	250	257	258	259	"
			12	108	122	144	154	164	173	180	202	203	204	"
8	Lot 6, media cuploare- lor 1 - 3	2130	13	108	122	144	154	164	173	180	202	203	204	normal
			14	117	140	164	177	190	200	206	218	219	220	"
9	Lot 7, media cuploare- lor 1 - 3	2130	15	110	154	158	179	202	219	225	230	231	232	"
			16	118	125	139	163	187	204	216	224	225	226	"
10	Lot 8, media cuploare- lor 1 - 3	2130	17	114	137	195	213	223	231	240	246	247	248	normal

În opoziție cu acesta, cimentul provenit din lotul 2 de clincher, caracterizat prin suma silicaților mare (80,6%) și conținut redus de C_2F ($\sim 1,5\%$) a avut un timp de îngroșare apropiat de condiția pusă, o evoluție aproape monotonă a curbei de îngroșare, pasta s-a menținut fluidă (sub 30–40 u.c.) timp de 85–90 minute și aspectul probei, la sfârșitul determinării, a fost normal. Rezultatele de mai sus au impus, după cum s-a mai arătat să se rețină această compoziție pentru următoarele loturi experimentale de clincher, cu mențiunea, în plus, ca silicatul tricalcic să nu depășească 20%.

Cimenturile provenite din loturile 3, 5 și 6 (tabel 6) au avut timpi de îngroșare care au corespuns condiției cerute acestui tip de ciment, evoluția curbei de îngroșare monotonă, iar aspectul probei, la finalul determinării, a fost normal.

Finețea de măcinare a cimentului, este cunoscut, influențează puternic cinetica reacțiilor de hidratare. În cazul cimenturilor cercetate, mărirea acestei influențe se poate constata din următoarele două exemple prezentate. Cimentul provenit din lotul 3 de clincher, măcinat la suprafața specifică de $1980 \text{ cm}^2/\text{g}$ a avut, în medie, timpul de îngroșare de 228 minute, iar măcinat la suprafața specifică de $2240 \text{ cm}^2/\text{g}$, timpul de îngroșare de 170 minute; prin urmare la o creștere a suprafeței specifice de $260 \text{ cm}^2/\text{g}$, timpul de îngroșare s-a scurtat sensibil, în medie cu 58 minute. Tot astfel, din lotul 5 de clincher s-au măcinat 2 cimenturi până la suprafață specifică de $1970 \text{ cm}^2/\text{g}$ și respectiv $2180 \text{ cm}^2/\text{g}$; la această creștere a suprafeței de $210 \text{ cm}^2/\text{g}$, timpul de îngroșare a scăzut în medie de la 245 minute la 219 minute, deci cu 26 minute.

Rezultatele obținute pe cimenturile măcinate în laborator, din clinchere industriale (loturile 3, 5 și 6) — tabelul 6, au confirmat de fiecare dată faptul că valori corespunzătoare ale timpului de îngroșare se obțin cu cimenturi de compoziția menționată mai sus, măcinate la suprafață specifică (Blaine) de $2100 \pm 150 \text{ cm}^2/\text{g}$, valoare care s-a propus a fi obținută la măcinarea industrială a clincherului.

Deosebirea de comportare dintre cimenturile măcinate în moară de laborator, dar provenite fie din clinchere de laborator fie din clinchere industriale, având aproximativ aceeași compoziție ($C_3S + C_2S \sim 80\%$, $C_2F \sim 2-3\%$) — primele prezentând maxime pe curba de îngroșare sau întărire în bloc în jurul agitatorului, iar ultimele având o evoluție monotonă a curbei de îngroșare (sau dacă au prezentat maxime pe curba de îngroșare, acestea au fost mai mici) — s-a explicat, în primul rând, printr-o diferențiere a condițiilor de ardere și de răcire între cele două grupe de clinchere. În cazul clincherizării în cuptorul cameră, de laborator, are loc o dezomogenizare mai intensă (pe cuiburi) a compoziției fazale și a structurii clincherului, ca urmare a termodifuziei ionilor de Ca^{2+} și Fe^{3+} .

Observațiile microscopice sprijină această ipoteză. În clincherele de laborator (fig. 1 și 2), după cum s-a semnalat, (Part. II-a) s-au întâlnit cristale de belit, parțial degradate și frecvent fisurate, iar alitul a apărut aglomerat în formă de cuiburi. Acesta din urmă a prezentat frecvent structură de dezamestec, ilustrată prin aspectul brăzdat cu concrețiuni fine. În cazul clincherelor de fabrică (fig. 3 și 4), această dezomogenizare este mult atenuată.

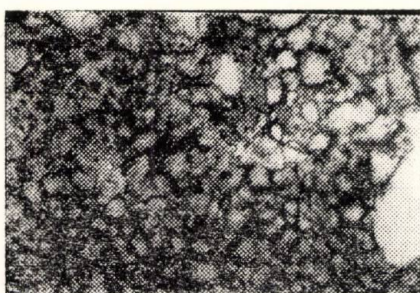


Fig. 1. Microfotografia clincherului 9 de laborator (cristale de belit degradate) — nicoli încrucișați, X900

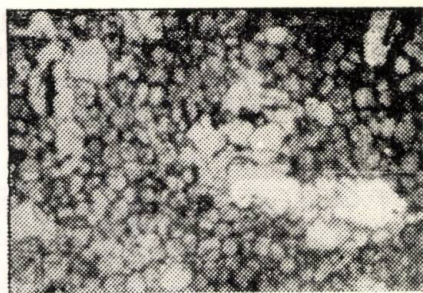


Fig. 2. Microfotografia clincherului 13 de laborator (cuiburi de alit) — nicoli paraleli, X900.

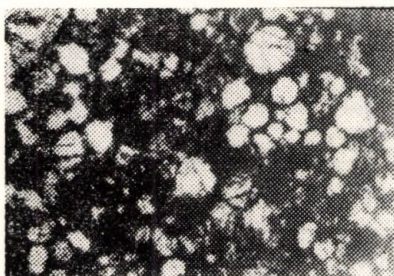


Fig. 3. Microfotografia clincherului industrial (lot 5) — nicoli încrucișați, X300.

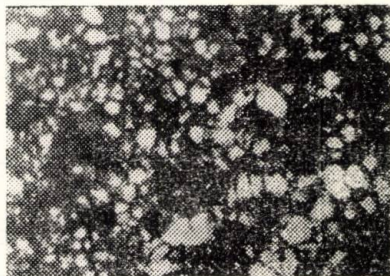


Fig. 4. Microfotografia clincherului industrial (lot 6) — nicoli încrucișați X300.

Influența condițiilor deosebite de ardere, în cazul celor două grupe de clinchere, se reflectă și în starea de densificare a clincherelor. Pe baza rezultatelor de suprafață specifică obținute prin metoda BET, se constată că clincherele de laborator ($\sim 9000 \text{ cm}^2/\text{g}$) au o porozitate mai mare decât aceea a clincherelor industriale, ($\sim 6000 \text{ cm}^2/\text{g}$), ceea ce le conferă o reactivitate mai mare, cu posibilitatea unei structurări mai avansate, în prima etapă a procesului de hidratare, care ar contribui la explicarea apariției maximelor pe curbele de îngroșare.

Măcinarea industrială a cimenturilor din loturile 3 și 5 de clincher efectuată la fabrica de ciment Cernavoda cu o moară de ciment tip „Vulcan”, a condus la obținerea de cimenturi care nu au putut fi valorificate, deoarece suprafața lor specifică a variat în limite mult prea mari; capacitatea mare a morii tip „Vulcan” de la Cernavoda (13,2 tone/oră) nu a permis măcinarea grosieră constantă a cimentului. Este însă de remarcat că, pe o probă de ciment, prelevată în timpul măcinării lotului 5, s-a obținut suprafață specifică de $2180 \text{ cm}^2/\text{g}$ și timpul de îngroșare (conform schemei 9 API) de 220 și 255 minute (tabel 7), valori asemănătoare celor obținute pentru cimenturile măcinate în laborator din același clincher industrial; această suprapunere de rezultate dovedește, că, măcinat industrial la această finețe, cimentul satisface condițiile impuse.

Din motivele arătate, ultimul lot de clincher (6) a fost măcinat la fabrica de ciment Comarnic, într-o moară cu producție mică ($\sim 3 \text{ tone/oră}$)

și care este prevăzută cu site de recirculare a grișului din camera 2 în camera 1. În vederea acestei măcinări, s-a modificat încărcătura morii în concordanță cu aptitudinea la măcinare a acestui tip de clincher și cu suprafața specifică propusă ($2100 \pm 150 \text{ cm}^2/\text{g}$ Blaine). Practic, s-a introdus

Tabelul 7

Proba de ciment provenită din clincher:	Moara în care s-a măcinat	Suprafața specifică Blaine $[\text{cm}^2/\text{g}]$	Timpul [min] corespunzător realizării unei consistențe, în [u.c.], de:							
			30	40	50	60	70	80	90	100
Lot 5	Vulcan Cernavodă	2180	130	152	163	186	195	201	211	220
			143	178	205	217	228	241	248	255
				190	204	203	224	229	231	236
Lot 6	Comarnic	2180	230	255	272	280	289	295	298	305
			240	267	283	303	314	318	329	336
			246	282	295	309	315	323	329	333
			259	279	294	306	315	325	331	336
			165	196	205	216	224	229	236	244

Tabelul 8

Nr. crt.	Caracteristici compoziționale și fizice	Condiții impuse	Rezultate obținute
1.	Compoziția chimică și minerală - oxid de magneziu (MgO), % - trioxid de sulf (SO_3), % - pierderi la calcinare, % - reziduu insolubil în HCl, % - aluminat tricalcic ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), % - feritaluminat tetralcic + de două ori aluminat tricalcic ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \times 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) sau ss ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \times 2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), %	max. 5,0 max. 2,5 max. 3,0 max. 0,75 max. 3,0 max. 24	1,8 1,9 1,7 0,70 0,0 19
2.	Rezistența la compresie după 8 ore, la 160°C și 210 daN/cm^2 , în $[\text{daN/cm}^2]$	min. 35	60
3.	Rezistența la compresie după 24 ore, la 160°C și 210 daN/cm^2 , în $[\text{daN/cm}^2]$	min. 70	169
4.	Timpul de îngroșare conform schemei 6 API 10B 971 diagrama din fig. 5), în [minute]	min. 100	250
5.	Timpul de îngroșare conform schemei 9 API 10B 971 diagrama din fig. 6), în [minute]	min. 190	318

în plus, față de încărcătura existentă, în camera întâi — 2400 kg bile cu diametrul mai mare de 60 mm, iar în camera a doua (finisoare) — 3500 kg cilpebsuri. Ghipsul (4%) s-a adăugat treptat în buncărul de alimentare cu clincher al morii, în șarje de aproximativ 100 kg. Finețea de măci-

nare realizată a cimentului a corespuns suprafeței specifice (Blaine) de $2130 \pm 130 \text{ cm}^2/\text{g}$. La examinarea probei medii de ciment, s-au obținut rezultatele prezentate în tabelele 7 și 8 — în comparație cu condițiile impuse condiții identice cu cele recomandate în normele Institutului American de Petrol (API) pentru cimentul F [5]. Rezultatele înscrise în tabelul 8

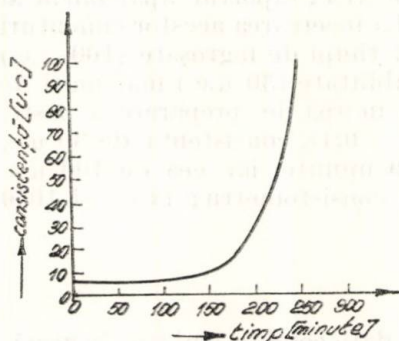


Fig. 5. Curbă de îngroșare pentru ciment de sonde din lotul industrial 6, conform schemei 6 — API.

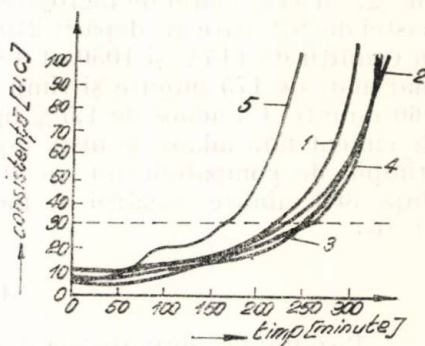


Fig. 6. Curbe de îngroșare pentru ciment de sonde din lotul industrial 6, conform schemei 9 API (numerotarea curbelor, în ordinea înscrerii datelor în tabelul 13).

arată că proba medie prelevată la măcinarea industrială a lotului de ciment a satisfăcut toate cerințele impuse pentru acest tip de ciment. Din figurile 5 și 6 se evidențiază că pastele din acest ciment au avut o fluiditate bună (sub 30 u.c.) până la minimum 165 minute, iar curbele îngroșării până la atingerea consistenței pastei de 100 u.c. au arătat o evoluție monotonă (fără maxime). Pe baza acestor rezultate, s-a folosit lotul de ciment neaditivat la cimentarea a două sonde. În această primă etapă a experimentării pe șantier, sondele alese s-au caracterizat prin temperaturi și presiuni mai mici decât cele pentru care este indicat acest tip de ciment. În aceste condiții, până în prezent, este folosit cimentul de sonde din producția curentă tip S₂ (STAS 9253—73), însă aditivat; ori operația de aditivare implică consum suplimentar de materiale și de manoperă. În condițiile cimentării cu cimentul cercetat, s-a constatat, fără aditivare, o comportare normală, asemănătoare cu a cimenturilor de sondă din producția curentă, aditate. Se menționează, de asemenea, că cimentul realizat se comportă bine și în cazul folosirii de adaosuri. Folosind de exemplu, 1—3% adaos de trasgel și măbind corespunzător raportul apă/ciment, timpul de îngroșare (schema 9 API) a crescut, conform datelor înscrise în tabelul 9.

Tabelul 9.

Adaos tras gel, [%]	a/c	u.c. la timpul 0	Timpul corespunzător [min.] realizării unei consistențe, în [u.c.], de:							
			30	40	50	60	70	80	90	100
1	0,48	2	439	nd	467	475	484	488	492	495
3	0,57	2	422	443	456	461	nd	nd	nd	nd

Probe dintr-un alt clincher produs mai recent [6] ca lot experimental la fabrica de ciment Cernavoda, avind compoziția minerală: $C_3S + C_2S = 79\%$ și $C_2F = 2,2\%$, măcinat în moară de laborator și instalație pilot (ICPILA) cu adaos de 4% ghips, fără și cu adaos de 30% nisip (Văleni), pînă la suprafața specifică de 2100 cm²/g și respectiv 2000 cm²/g, au avut timpi de îngroșare (schema 9 API; raportul apă/ciment al pastei de 0,4) care au depășit 210 minute. La încercarea acestor cimenturi în condiții de 145°C și 1050 at s-au obținut timpi de îngroșare (100 u.c.) mai mari de 175 minute și timp de pompabilitate (30 u.c.) mai mari de 160 minute. Cu adaos de 1,5% lignotartrin în apa de preparare a pastei de ciment fără adaos de nisip (apă/ciment = 0,4), consistența de 30 u.c. (timpul de pompabilitate) s-a atins în 259 minute, iar cea de 100 u.c. după 300 minute (condiții de încercare la consistometru; 145°C și 1050 at [6]).

Concluzii

Rezultatele obținute și interpretările date conduc sintetic la următoarele concluzii mai importante:

a. — Compoziția optimă a clincherului de tip portland, pentru cimentul de sonde de mare adîncime (5000 m) este definită prin proporții de max. 18% C_3S și de 1—3% C_2F ;

b. — Prezența feritului dicalcic în compoziția clincherului pentru ciment de sonde de mare adîncime este necesară, în primul rînd, pentru a elimina formarea aluminatului tricalcic și în al doilea rînd pentru rolul său de stabilizator (dar numai în condiții de omogenitate structurală a clincherului) a silicatului dicalcic (forma β), aflat în proporție ridicată în acest clincher. Acțiunea stabilizatoare se datorește faptului că, la răcirea clincherului, fazele bogate în Fe_2O_3 solidificîndu-se frînează trecerea β silicatului dicalcic în forma pulverulentă γC_2S .

Proporția de C_2F în clincher nu trebuie să depășească o anumită limită (care este funcție de proporția dintre constituenții minerali) deoarece, pe de o parte, favorizează migrarea fazelor și deci dezomogenizarea clincherului, iar, pe de altă parte, gelul de hidrat al oxifidului feric format din primele minute ale amestecării cimentului cu apa, reține în porii săi o cantitate însemnată de apă, contribuind la îngroșarea prematură a pastei de ciment, acțiune intensificată de starea de dezomogenizare a clincherului.

c. — Dezomogenizarea, din punctul de vedere al compoziției fazale, a clincherului portland feritbelitic este dificil de împiedicat în condițiile clincherizării în cuptoare de laborator (brichete relativ mari, imobile).

În condițiile clincherizării industriale, neomogenitatea compozițional-structurală a clincherului, datorită migrării, este prevenită și împiedică prin luarea următoarelor măsuri:

- arderea combustibilului cu flacără lungă, pentru reducerea gradientului termic în granule de clincher, pe parcursul zonei de formare a fazei lichide;

- asigurarea unei bune omogenități a amestecului brut;

- realizarea unei lipituri normale (fără inele) pe căptușeala refractară a cuptorului, la alimentarea cu amestec brut corespunzător acestui tip de ciment;

— menținerea unui regim termic al cuptorului cât mai uniform pe întreaga durată a clincherizării.

d. — Pentru realizarea condițiilor de timp de îngroșare cerute, clincherul de compoziția prescrisă la punctul a, obținut industrial în conformitate cu măsurile preconizate la punctul c, se recomandă a fi măcinat cu adaos de 4% ghips, la suprafața specifică, Blaine, de $2050 \pm 150 \text{ cm}^2/\text{g}$.

e. — Probe de ciment realizat din clincher industrial, conform punctelor a și c, măcinat la $2100 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine) fără adaos de nisip și la $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine) cu 30% adaos de nisip cuarțos, încercate la consistometru în condiții de 145°C și 1050 at, au avut timpi de îngroșare (100 u.c.) mai mari de 175 minute, iar timpi de pompabilitate (30 u.c.) mai mari de 160 minute.

Aceste rezultate dovedesc posibilitatea folosirii cimenturilor cercetate la cimentarea sondelor ale căror adâncimi depășesc chiar 5000 m.

f. — Cimenturile de această compoziție se comportă bine și la aditivare cu întîrziator de priză sau alte adaosuri (trasgel, lignotartrin, etc.), obținîndu-se timpi de îngroșare și de pompabilitate mult mai lungi decît în absența acestora.

BIBLIOGRAFIE

1. Onea, I., Hriscu, C. ș.a., „Ciment de sonde de mari adâncimi, conform condițiilor de zăcămint din RSR”, Referate ICMC (1971), (1972), (1973)
2. Țiței, O., „Migrarea fazei lichide la granula de clincher”. Comunicare la Academia RS, România, sept., (1966)
3. Hriscu, C., Onea, I. ș.a., Materialele de construcții, 4 (3), 139—140 (1974)
4. Țiței, C., Hriscu, C. ș.a., „Procedeu de fabricare a cimenturilor pentru sonde de adâncimi mari”. Brevet de invenție. Dosar OSI 59.989 (1970)
5. American Petroleum Institute — API spec. 10 A (Specification for oilwell cements and cement additives) și API. RP 10 B Recommended Practice). 1971—1977.
6. Andrieș, I., Romanescu, A., Bucea, I., „Stabilirea tehnologiei de fabricare a cimenturilor de sonde de mare adâncime (peste 5000 m)”, Referat ICPIA, dec. 1978.

Compositions and Technological Characteristics of the Portland Cement Manufacturing for Deep Well Drilling Plant.

The Influence of High Temperatures and Pressures on the Portland Cement Hardening Behaviour

In this paper, starting from the technical information of the art and the proper previous researches the authors make an ample presentation and interpretation of the laboratory and industrial investigations carried out in view of obtaining Portland cement for deep-well drilling plant.

The compositions and technological characteristics of such cement manufacturing are also presented.

C.Z.: 541.11:661.635.41
536.11

STUDIUL TERMOTERMIC AL AMESTECULUI UTILIZAT ÎN OBTINEREA PULBERILOR FLUORESCENTE

MARIA BREZEANU, E. SEGAL, TEODORA ROBU, LUMINIȚA PATRON *

În această lucrare s-a studiat descompunerea termică a unui amestec de substanțe utilizate în obținerea pulberilor fluorescente din tuburile de descărcare în vapori de mercur, de joasă presiune.

Pornind de la faptul bine cunoscut că iluminatul fluorescent prezintă o redare a luminii mai apropiată de lumina zilei, cit și avantajele de natură economică pe care le prezintă, (consum energetic redus), ne-am propus un studiu privind obținerea pulberilor fluorescente utilizate în tuburile de descărcare de joasă presiune.

Pulberile fluorescente sînt halofosfați de calciu activați cu stibiu și mangan și se obțin prin reacția unui amestec la temperatură înaltă.

În prezenta lucrare ne-am propus un studiu al stabilității termice a unui astfel de amestec care prin încălzire conduce la pulberi fluorescente. Amestecul utilizat conține: pirofosfat de calciu ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), carbonat de calciu (CaCO_3), fluorură de calciu (CaF_2), clorură de calciu (CaCl_2), fluorură de cadmiu (CdF_2), trioxid de stibiu (Sb_2O_3). Experimental s-a constatat că, atît pirofosfatul de calciu, cit și halogenurile sînt stabile termic în intervalul de temperatură studiat. În ceea ce privește încălzirea trioxidului de stibiu în aer, se semnalează o reacție exotermă ce începe la 500° , atîngînd viteza maximă la 600° datorită oxidării trioxidului de stibiu la tetraoxid de stibiu. Această reacție nu se observă dacă încălzirea se efectuează în azot sau într-un curent foarte slab de aer, reacția manifestîndu-se pregnant în oxigen. [1]

În condițiile noastre în prezența unei cantități mici de trioxid de stibiu, (2,60%), reacția oxidării trioxidului de stibiu la tetraoxid de stibiu nu se observă.

Manuscris primit la data de 18 septembrie 1980

* Prof. dr. doc., Catedra Chimie anorganică; Prof. dr. doc., Catedra Chimie fizică; Cercetător; Cercetător dr., C.C.F.

Partea experimentală

Cu privire la carbonatul de calciu pur, s-a stabilit prin termogravimetrie și analiză termică diferențială că temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere este situată în intervalul 770–900°, [1].

S-a utilizat un amestec, obținut prin omogenizarea și măcinarea a : 81,20% $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$; 2,50% CaCO_3 ; 6,40% CaF_2 ; 5,20% CaCl_2 ; 2,60% Sb_2O_3 ; 2,10% CdF_2 ; cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 15–25 nm. Curbele de descompunere în aer au fost obținute cu ajutorul unui derivatograf MOM Budapest tip Paulik Paulik Erdey, la viteza de încălzire 5°/min.

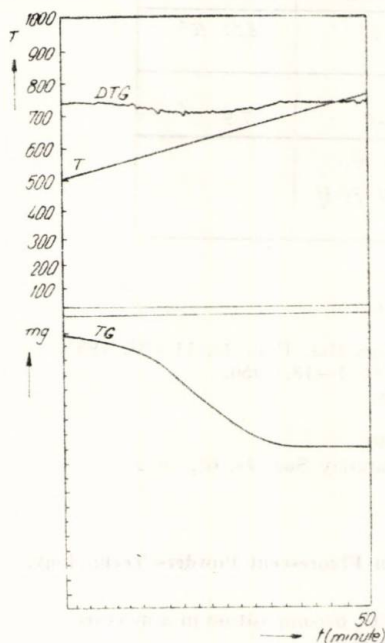


Fig. 1

Rezultate și discuții

În fig. 1 este redată derivatograma amestecului studiat. Singura reacție ce se evidențiază pe derivatogramă este descompunerea carbonatului de calciu. Menționăm faptul că din reacție se degajă o cantitate de bioxid de carbon egală cu cea calculată din cantitatea de carbonat de calciu existentă în amestec.

Se observă că temperatura de descompunere a carbonatului de calciu, mai corect temperatura corespunzătoare vitezei maxime de descompunere, ce se evidențiază prin minimul aparent de pe curba

DTG este de 620–625°, temperatură mult inferioară temperaturii de descompunere a carbonatului de calciu pur în condiții similare de încălzire. Având în vedere această constatare și anume scăderea temperaturii de descompunere a carbonatului de calciu în prezența unor adaosuri, fapt relatat și în literatură, [2], ne-am propus un studiu cinetic al descompunerii carbonatului de calciu din amestecul studiat, comparativ cu cinetica de descompunere a carbonatului de calciu pur.

Eventualele diferențe în valorile parametrilor cinetici ar putea evidenția unele interacții ale carbonatului de calciu cu ceilalți componenți ai amestecului, în timpul încălzirii până la descompunere.

Pentru analiza cinetică a descompunerii am aplicat două metode: după Freeman-Carroll [3] și Coats-Redfern [4].

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 1.

Interacția cu ceilalți componenți ai amestecului se manifestă în valoarea energiei de activare mult mai mică față de valorile corespunzătoare raportate în literatură pentru descompunerea carbonatului de calciu pur.

Tabelul 1.

Valorile parametrilor cinetici

Metoda de calcul	Ordin de reacție	Energia de activare kcal/mol.	Factorul A min ⁻¹
Freeman-Carroll	1	24,20	$8,05 \cdot 10^3$
Coats-Redfern	1	22,40	$7,9 \cdot 10^3$
Literatura	0,4/5/; 0,3/6/; 1/7/; 0,4/3/.	49/5/; 35/6/; 41/7/; 39/3/.	

BIBLIOGRAFIE

1. W. L. Wanmaker, A. H. Hoekstra, M. G. A. Tak, Philips Res. Rep. 10, 11—38, 1955.
2. W. L. Wanmaker, M. L. Verheyke, Philips Res. Rep. 11, 1—18, 1956.
3. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem. 62, (4), 1958.
4. A. W. Coats, J. P. Redfern, Nature 201, 68, 1964.
5. G. F. Huttig, H. Kappal, Angew. Chem. 53, 57, 1940.
6. H. T. S. Britton, S. J. Gregg, G. W. Winsor, Trans. Faraday Soc. 48, 63, 1952.
7. G. Slonim, Z. Electrochem. 36, 439, 1930.

Thermogravimetric Investigation of a Mixture Used in Fluorescent Powders Technology.

The nonisothermal kinetic parameters for CaCO_3 decomposition in a mixture used in fluorescent powders technology are reported.

EFECTE DETERMINATE DE CĂTRE TENSIDE CATIONICE DE TIP ALCHIL AMIDOAMINE NAFTENICE ȘI SĂRURILE LOR CUATERNARE DE AMONIU (I)

R. AVRAM, I. ILIUȚĂ, STELIANA CREȚU, M. BULEARCĂ *

Se prezintă studiul efectelor de inhibare a coroziunii acide determinate de tensidele prezentate în titlu, substanțe noi, sintetizate de către autori. Tensidele s-au dovedit a avea o eficiență mai mare comparativ cu diaminele naftenice care au constituit materia primă pentru sinteză. Testele de inhibare s-au efectuat pe epruvete de OL 45 în sistemul $\text{Fe}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ — inhibitor la concentrații ale inhibitorului de 20—100 p.p.m. cind unii dintre aceștia conferă o protecție de peste 95 % a metalului.

Lucrarea face parte dintr-un studiu amplu cu privire la efectele determinate de tensidele cationice de tip alchil amidoamine naftenice și sărurile cuaternare de amoniu ale acestora, substanțe noi sintetizate de autori. Efectele studiate sînt următoarele :

- inhibarea coroziunii acide,
- antistatizarea fibrelor și a maselor plastice,
- oleofilizarea argilelor,
- capacitatea de adsorbție pe diferite suporturi,
- aditivi pentru uleiuri și alți lubrifianți.

În lucrarea de față se prezintă studiul efectelor de inhibare a coroziunii acide determinat de către tensidele amintite.

Corodarea utilajelor metalice de către mediile corozive conduce la pagube materiale însemnate, fapt care a determinat intensificarea activității de cercetare în domeniul combaterii coroziunii prin intermediul inhibitorilor de coroziune. Inhibitorii de coroziune acționează asupra unui număr mare de metale, centrul de greutate fiind constituit de către aliajele fierului, cuprului și aluminului, iar alegerea și aplicarea corectă a inhibitorului de coroziune reprezintă o problemă majoră în protecția metalelor.

În scopul diversificării produselor cu caracter inhibitor de coroziune și a creșterii eficienței acestora, diaminele naftenice — inhibitorii medii de coroziune, au fost transformate în alchil (naftenil) amidopropilenamine naftenice metilate și în sărurile lor cuaternare de amoniu printr-un proces original care decurge în trei etape.

Manuscris primit la data de 8 iulie 1981

* Conf. dr. ing. ; Șef lucrări ; dr. ing., Catedra Chimie organică ; Conf. dr. ing., A.S.E. ; Subinginer, Catedra Chimie organică.

În prima fază, în urma unei reacții de acilare cu acizi grași sau cu acizi naftenici, se obțin alchil (naftenil) amidopropilenaminele naftenice care au fost purificate și caracterizate corespunzător.

În faza a doua a procesului, alchil (naftenil) amidopropilen aminele naftenice au fost metilate prin reacția clasică Eschweiler-Clarke, care constă în substituția atomului de hidrogen de la amina secundară cu metil, în prezența formaldehidei și a acidului formic.

În faza a treia — cuaternizarea alchil (naftenil) amidopropilenaminelor purificate în prealabil și metilate, se cuaternizează aceste tenside cationice cu dihalogenalecani în prezența unor solvenți polari care favorizează desfășurarea reacției în condiții optime.

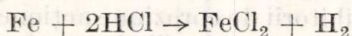
Comparativ cu celelalte tenside cationice, sărurile cuaternare de amoniu ale alchil (naftenil) amidopropilenaminelor prezintă avantajul că sînt solubile în apă, pînă la CCM (concentrația critică micelară) a acestora, proprietate care le mărește domeniul de utilizare. Halogenurile de alchil (naftenil) amidopropilennaftenilamoniu prezintă și proprietăți bacteriostatice, care cuplate cu efectul inhibitor de coroziune le face apte pentru utilizarea în calitate de inhibitori de coroziune în industria petrolieră unde apar bacterii sulfatoreducătoare.

Din punct de vedere al efectului inhibitor de coroziune, sărurile cuaternare de amoniu ale alchil (naftenil) amidopropilenaminelor naftenice sînt mult mai eficiente decît materia primă — diamina naftenică și decît majoritatea inhibitorilor de coroziune clasici.

Prezentăm în continuare studiul comparativ asupra eficienței de inhibare a coroziunii a substanțelor tensioactive de tip alchil (naftenil) amidopropilen amine naftenice și a sărurilor lor cuaternare de amoniu-halogenuri, în funcție de structură și concentrație cit și în raport cu inhibitorii clasici de coroziune.

Pentru testarea eficienței și a mecanismului de acțiune a inhibitorilor de coroziune se folosesc metode gravimetrice, electrochimice, metode volumetrice de măsurare volumului de hidrogen degajat în urma procesului de coroziune. Metoda volumetrică trebuie să se realizeze în condiții izoterme și izobare, dar prezintă avantajul unei posibilități directe de exprimare a vitezei de coroziune fără a fi necesară scoaterea probei din mediul coroziv pe tot parcursul testărilor.

Metoda măsurării volumului de hidrogen degajat în timpul procesului de coroziune se bazează pe următoarea reacție:



Partea experimentală

Plecînd de la considerentul că aminele naftenice și în special diaminele naftenice fac parte din categoria inhibitorilor cu acțiune medie, datorită solubilității scăzute a acestora, am sintetizat alte tenside cationice pe bază de amine și diamine naftenice cu grad mai mare de solubilitate și am testat efectul inhibitor de coroziune al acestora comparativ cu materia primă și cu inhibitori clasici de coroziune.

Testele pentru stabilirea efectului inhibitor de coroziune s-au efectuat conform metodei volumetrice de măsurare a volumului de hidrogen

degajat în timpul procesului, cu ajutorul unor cilindri de oțel, cu diametrul de 3 mm, înălțimea de 100 mm (cca 10 cm²), cufundați în soluția acidă. Soluțiile testate au avut următoarea compoziție de masă:

HCl (15%). 80 %
 alcooli :
 metanol, etanol,
i-propanol, *n*-butanol. . 18–20 %

inhibitor de coroziune 20...800 ppm; nu s-au folosit emulgatori speciali ca în cazul aminelor și diaminelor grase și naftenice.

Volumul de hidrogen degajat în urma procesului de coroziune s-a colectat într-o eprubetă gradată, cufundată în soluția testată.

Pentru eliminarea efectului unor substanțe parazite, cilindrii au fost calcinați la falcără directă, timp de 10 min, la cca 600°C, apoi au fost decapați cu soluție de HCl conc., timp de 10 min., după care au fost spălați și uscați. În tot timpul experimentării, cilindrii de lucru de dimensiunile amintite în formă de U, au fost feriți de contactul cu substanțe străine, care ar fi putut modifica capacitatea de adsorbție a tensidei pe suprafața metalului.

Amidoalchilenaminele naftenice și sărurile lor cuaternare de amoniu s-au solubilizat fără a crea probleme în mediile amintite mai sus.

Paralel cu studiul efectelor de inhibare a coroziunii determinate de alchil (naftenil) amidopropilenaminele naftenice și sărurile lor cuaternare de amoniu s-au făcut spre comparație și teste pe probe martor — fără inhibitor de coroziune cit și cu inhibitori cunoscuți.

Rezultate și discuții

Din cercetările realizate asupra efectului inhibitor de coroziune prin metoda volumetrică, s-a constatat că viteza de coroziune exprimată prin volumul de hidrogen degajat în timp (cm³/h) are o variație aproape liniară pornind din origine.

În condiții izoterme riguroase și la concentrații constante de acid, pentru dreptele de coroziune se poate scrie ecuația:

$$y = a x, \text{ în care:}$$

y — volumul de hidrogen degajat pentru o anumită concentrație de inhibitor și o anumită temperatură, cm³,

a — panta dreptelor de coroziune $\frac{dy}{dx}$,

x — timpul pentru care s-a făcut determinarea.

Eficiența — care exprimă efectul inhibitor de coroziune se poate calcula cu formula:

$$E = \frac{a_m - a_x}{a_m} \cdot 100 \%$$

în care: a_m — panta dreptei de coroziune corespunzătoare probei-martor,
 a_x — panta dreptei de coroziune corespunzătoare substanței studiate.

Rezultatele testărilor efectuate pe alchil (naftenil) amidopropilenamine și sărurile cuaternare de amoniu ale acestora sint date în tabelele 1-2 și fig. 1-6.

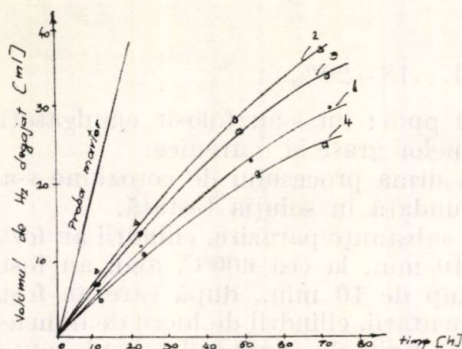


Fig. 1 — Puterea de inhibare a coroziunii la 20 ppm concentrație de tensidă
1 — naftenil amidopropilenamină
2 — stearil 70%, palmitil 30% amidopropilenamină
3 — oleilamidopropilenamină
4 — laurilamidopropilenamină

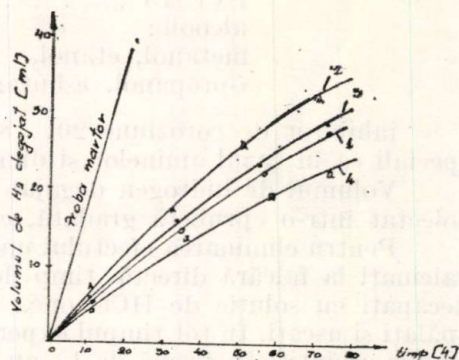


fig. 2 — Puterea de inhibare a coroziunii determinată de alchil (naftenil) amidopropilenamine la 30 ppm
1 — naftenil amidopropilenamină
2 — stearil 70%, palmitil 30% amidopropilenamină
3 — oleilamidopropilenamină
4 — laurilamidopropilenamină

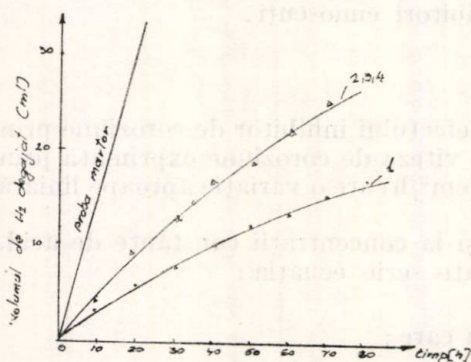


Fig. 3 — Puterea de inhibare a coroziunii determinată de alchil (naftenil) amidopropilenamine la concentrația de 50 ppm
1 — = naftenil
2 — R = stearil 70%, palmitil 30%
3 — = oleil
4 — R = lauril

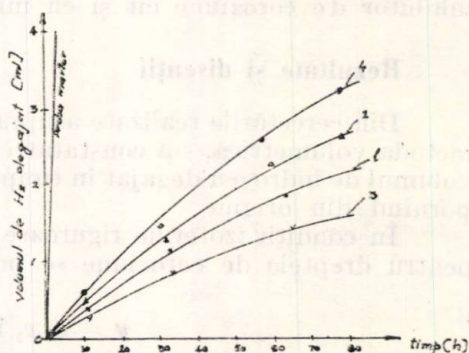


Fig. 4 — Puterea de inhibare a coroziunii sărurilor cuaternare de alchil (naftenil) amidopropilenamoniu la concentrație de 20 ppm
1 — R = naftenil
2 — R = stearil-palmitil
3 — R = palmitil
4 — R = lauril

Pentru comparație prezentăm curbele de coroziune ale unui inhibitor — etalon — clasic (fig. 7), cit și curbe cu efecte de inhibare a coroziunii pentru materia primă — diamina naftenică (fig. 8-9).

Din analiza comparativă a puterii de inhibare a noilor tenside prezentate rezultă faptul că acestea prezintă efecte inhibitoare de coroziune net superioare atit față de etalon cit și față de materia primă, eficiența

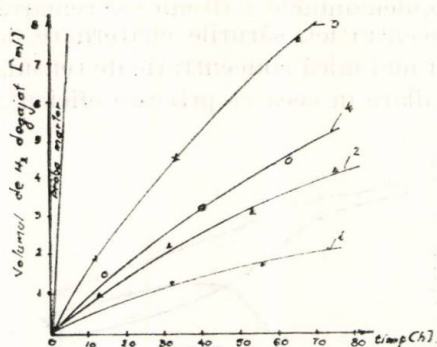


Fig. 5 — Puterea de inhibare a coroziunii determinată de săruri cuaternare de amoniu ale alchil(naftenil) amidopropilen aminelor naftenice la concentrația de 30 ppm

- 1 — R = nafenil
- 2 — R = palmitil-stearil
- 3 — R = palmitil
- 4 — R = lauril

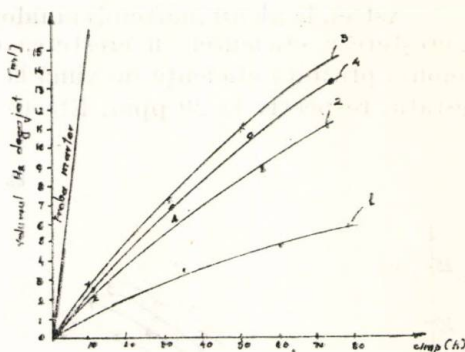


Fig. 6 — Puterea de inhibare a coroziunii determinată de săruri cuaternare de amoniu ale alchil(naftenil)amidopropilen aminelor naftenice

- 1 — R = nafenil, 2 — R = palmitil-stearil 37%,
- 3 — R = palmitil, 4 — R = lauril, la o concentrație de 50 ppm tensidă.

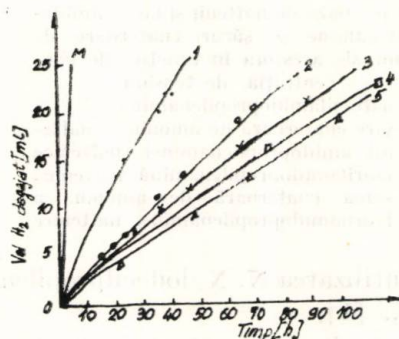


Fig. 7 — Puterea de inhibare a coroziunii, determinată de către inhibitorul etalon, în funcție de 1—50 ppm, 2—100 ppm, 3—200 ppm., 4—400 ppm., 5—800 ppm.

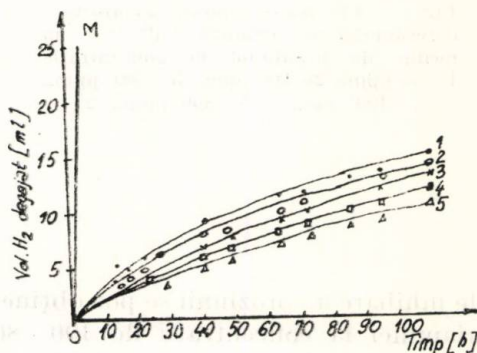


Fig. 8 — Puterea de inhibare a coroziunii a diaminei naftenice în mediu de i— propanol, 1—50 ppm., 2—100 ppm., 3—200 ppm; 4—400pp m, 5—800ppm.

realizându-se însă în condiții mai economice, respectiv la concentrații mult mai mici: 20...50 ppm față de 100...800 ppm.

Sărurile cuaternare de amoniu ale alchil (naftenil) amidopropilen aminelor naftenice prezintă un efect inhibitor de coroziune net superioare față de stările de referință amintite.

Analiza comparativă a efectului inhibitor al alchil (naftenil) amidopropilenaminelor naftenice cu cel al sărurilor cuaternare de amoniu ale acestora (fig. 10) atestă eficiența net superioară determinată de sărurile cuaternare de amoniu. Prin compararea datelor cuprinse în tabelele 1—2 se poate releva acest aspect care se modifică neesențial cu modificarea concentrației de inhibitor.

Astfel, la alchil (naftenil) amidopropilenaminele naftenice se remarcă o creștere a eficienței cu creșterea concentrației, sărurile cuaternare de amoniu prezintă eficiența maximă la cea mai mică concentrație de tensidă testată, respectiv la 20 ppm. Efecte similare în ceea ce privește eficiența

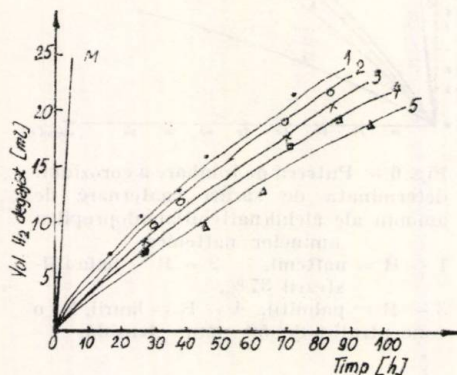


Fig. 9 — Puterea de inhibare a coroziunii determinată de diamina naftenică în mediu de n-butanol la concentrație 1—50 ppm., 2—100 ppm., 3—200 ppm., 4—400 ppm., 5—800 ppm., 2.

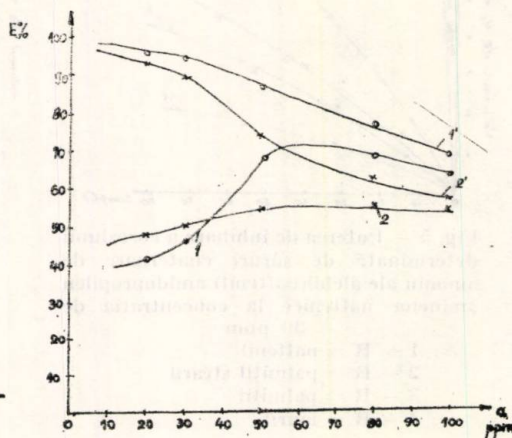


Fig. 10 — Eficiența inhibitorilor de coroziune pe bază de naftenil și lauril amidopropilenamine și săruri cuaternare de amoniu ale acestora în funcție de concentrația de tensidă

1 — naftenilamidopropilenamină
1' — sare cuaternară de amoniu a naftenil amidopropilenaminei naftenice
2 — laurilamidopropilenamină naftenică
2' — sarea cuaternară de amoniu a laurilamidopropilenaminei naftenice

de inhibare a coroziunii se pot obține prin utilizarea N, N-dodecilpropilen triaminei la concentrații de 400—800 pp., [1].

Analizind efectul de inhibare a coroziunii în funcție de structura inhibitorului de coroziune de tip alchil (naftenil) amidopropilenamină naftenică se remarcă eficiența substituentului la gruparea amidopropilenamină naftenică cu C₁₂, la concentrații de 20—30 ppm, care este competitiv cu radicalul naftenil în acest domeniu de concentrație, iar la 50 ppm este mai bun (tabel 1).

Din analiza puterii de inhibare a sărurilor cuaternare de amoniu ale alchil (naftenil) amidopropilenaminelor naftenice (tabel 2), în funcție de lungimea catenei substituite, se constată că la concentrația de 20 ppm eficiența este maximă pentru toate cazurile. La concentrația de 30 ppm, deja eficiența este diferențiată, respectiv rezultatele cele mai bune se obțin cu radicalul naftenil (96%) aspect care se menține și la concentrație de 50 ppm., în cadrul seriei omoloage formate din radicalii alchil C₁₂—C₁₈ substituiți la amidă eficiența variază puțin cu lungimea catenei și concentrația de inhibitor.

Tabelul 1.

Variația eficienței de inhibare a coroziunii în
seria alchil (naftenil) amidopropilen aminelor
naftenice

Substanța tensioactivă (R - amidopropilenamină)	Eficiența (%) la concentrații de:		
	20 ppm	30 ppm	50 ppm
1. R = naftenil	42	46	69
2. R = stearil 70% palmitil 30%	25	35	50
3. R = oleil	31	42	50
4. R = lauril	49	50	55

Tabelul 2.

Variația eficienței de inhibare a coroziunii în
seria sărurilor cuaternare de alchil (naftenil)
amidopropilen amoniu naftenice

Substanța tensioactivă R-amidopropilen metil amoniu	Eficiența (%) la concentrații de:		
	20 ppm	30 ppm	50 ppm
1. R = naftenil	96	96	88
2. R = stearil 70% palmitil 30%	95	92	78
3. R = palmitil	97	84	71
4. R = oleil	96	94	90
5. R = lauril	94	90	74,2

Concluzii

S-a studiat comparativ puterea de inhibare și eficiența de inhibare a coroziunii determinată de tenside cationice noi de tipul alchil (naftil) amidopropilenamine naftenice și sărurile cuaternare de amoniu ale acestora în sisteme Fe—HCl 15%—H₂O—solvenți organici (alcooli) când au rezultat următoarele aspecte:

— tensidele noi, sintetizate de către autori sînt substanțe inhibitoare de coroziune cu eficiență comparativă sau chiar mai bună față de inhibitorii clasici de coroziune

— sărurile cuaternare ale alchil (naftenil) amidopropilenaminelor naftenice, substanțe solubile în apă pînă la CCM, sînt cele mai eficiente, la concentrații de 20–30 ppm,

— cu creșterea concentrației de tensidă efectul inhibitor variază în următorul sens: pentru săruri cuaternare de amoniu efectul de inhibare scade cu creșterea concentrației, iar pentru alchil (naftenil) amidopropilen aminele naftenice efectul de inhibare al coroziunii crește cu creșterea concentrației de tensidă. Acest aspect se remarcă și în cazul materiei prime de la care se pleacă, respectiv la diaminele naftenice.

—Întrucît tensidele sintetizate și testate manifestă efect inhibitor de coroziune (în sistemul $\text{Fe-HCl-H}_2\text{O}$ —solvenți organici) mai bun decît materia primă (diamina naftenică) și decît inhibitorul etalon din import, considerăm că utilizarea acestor tenside este eficientă în numeroase domenii industriale, dintre care menționăm domeniul petrolier.

BIBLIOGRAFIE

1. Drimuș, I., Lupu, A., Revista de Chimie. 28. nr. 11, 1977, p. 1073—77
2. Drimuș, I., Iliuță, I., Lupu, A., Revista de Chimie. 28. nr. 9., 1977, p. 875—77
3. Drimuș, I., Iliuță, I., Brevet RSR nr. 62551, 1976
4. Raney, M. W., Corrosion Inhibitors Manufacture and Technology, Mc Graw Hill, New-York 1976, p. 86—100

Some Effects Determined by Cationic Tensides of Naphtenic Alkylamidoamines Type and Their Quaternary Ammonium Salts

Our paper presents a study of acid corrosion inhibitor effect determined by cationic tensides presented in title, new substances obtained by authors. These tensides proved to have better efficiency than naphtenic dinamines wich constituted the raw materials for the synthesis. The corrosion inhibition tests have been made on OL 45 essay-samples in the $\text{Fe-HCl-H}_2\text{O}$ — inhibitor system at a concentration of inhibitor 20—100 p.p.m. Some of the tensides confer a metal protection of about 95%.

C.Z. : 541.1
547.562
535.338

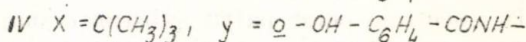
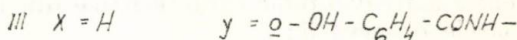
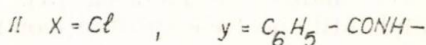
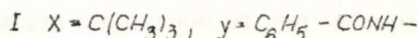
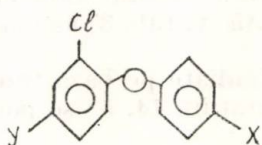
CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A UNOR DIFENIL-ETERI DIVERS SUBSTITUIȚI (II)

CRISTINA MANDRAVEL, S. JIPA, I. MIHALCEA, S. SMARANDACHE *

Pentru caracterizarea fizico-chimică a unor difenil-eteri s-au analizat spectrele IR înainte și după iradiere cu radiații $\gamma^{60}\text{Co}$. Datele obținute au fost discutate în corelație cu structura moleculară a acestor compuși.

Caracterizarea substanțelor cu acțiune fiziologică preocupă azi un cerc din ce în ce mai larg de specialiști de diverse profiluri, oferind un material faptic consistent și perspective pentru aplicare în farmacologie, toxicologie și domenii înrudite.

Într-un studiu anterior [1] al spectrelor de radiotermoluminescență (R.T.L), efectuat pentru seria de patru compuși încadrabili în formula generală :



s-au evaluat energiile de activare și temperaturile de strălucire ale speciilor capturate de solidul înghețat. Din acest studiu a reieșit că la dozele de iradiere utilizate difenileterul substituit (IV) dă un semnal RTL foarte slab. Deoarece radiotermoluminescența este o proprietate a stării solide, determinată, printre alți factori și de vibrația moleculelor aflate în stare solidă am încercat o corelare cu spectrele IR ale seriei de compuși menționați ** spectre înregistrate înainte și după iradiere, în comparație cu spectrul IR al benzamidei.

Manuscris primit la data de 1 octombrie 1981

* Conferențiar dr., Catedra de Chimie fizică și tehnologie electrochimică ; Cercetător pr. dr., Institutul de cercetări produse electrotehnice ; Șef lucr. dr., Catedra de Chimie fizică și tehnologie electrochimică ; Chimist, Combinatul chimic Râmnicu-Vilcea.

** Mulțumim colectivului de sinteză al I.C.C.F. — București care ne-a pus la dispoziție difenileterii substituiți I — IV

Partea experimentală

Spectrele IR au fost înregistrate la un spectrofotometru SPECORD IR-71 în domeniul $4000-650\text{ cm}^{-1}$; s-a utilizat tehnica pastilării în KBr la un raport ponderal între substanța activă și suport de 1:300. Spectrele au fost executate în aceleași condiții (de vid, presiune) înainte și după iradierea substanțelor cu radiații $\gamma^{60}\text{Co}$. Condițiile de iradiere au fost identice cu cele din studiul de RTL [1] adică timpul de iradiere 4h, iar pentru benzamidă (substanța test) 12h (doza debit de expunere de $0,739 \cdot 10^{18}\text{ ev/gh}$).

Dozimetria s-a realizat în geometria de iradiere utilizând dozimetre de RTL pe bază de $\text{MgF}_2:\text{Mn}$ în teflon, calibrate în prealabil cu dozimetrul Fricke.

Testarea purității compușilor studiați s-a realizat pe baza verificării punctului de topire. Benzamida utilizată a fost un produs Merck p.a.

Rezultate și discuții

Numerele de undă ale maximelor benzilor din spectrul observat pentru fiecare substanță, înainte și după iradiere, sînt trecute în tabelele 1 (I, II) și 2 (III, IV) alături de indicații calitative privind forma și intensitatea benzilor.

Pentru difenileter și benzamidă, substanțe care pot fi considerate utile în modelarea comportării acestor compuși, spectrele IR în stare neiradiată sînt bine studiate în literatură [2-4]. Dar, avînd în vedere restricțiile impuse de geometria de iradiere, specificul metodei R.T.L. cît și al tehnicii de pastilare în KBr (pentru spectroscopia de I.R.) numai benzamida întrunește condițiile pentru a fi aleasă ca substanță etalon. Spectrul IR observat pentru benzamida neiradiată (v. tab. 3) este în concordanță cu cel analizat în lucrarea [3].

Examinînd întîi spectrele substanțelor neiradiate pe baza tabelelor de corelare a frecvențelor caracteristice din literatură [4, 5] se pot face următoarele observații:

În spectrele celor patru substanțe luate în studiu se evidențiază frecvențele caracteristice eterilor aromatici corespunzătoare modului de vibrație $\nu_{\text{C-O-C}}$ antisimetric și simetric, poziționate la 1250 cm^{-1} și 1040 cm^{-1} , avînd intensitate mare, respectiv medie. Frecvența corespunzătoare modului de vibrație valențială $\nu_{\text{C=O}}$, situată pentru gruparea carbonil din benzamidă la 1640 cm^{-1} , (v. tab. 3) trebuie să apară deplasată spre λ mari ($\bar{\nu}$ mai mici) la benzamidele substituie ceea ce se poate observa în spectrele substanțelor I-IV prin prezența unei benzi de intensitate mare centrată la 1620 cm^{-1} ($\Delta\bar{\nu} = 20\text{ cm}^{-1}$).

Informații privind tipul de substituție în nucleee benzenice pot fi obținute prin observarea absorbției caracteristice vibrației valențiale $\nu_{\text{C-H}}$ în regiunea $3000-3100\text{ cm}^{-1}$ a vibrațiilor de deformare $\delta_{\text{C-H}}$ aromatic (în domeniul $650-900\text{ cm}^{-1}$) vibrațiilor valențiale $\nu_{\text{C-C}}$ (la $1450-1650\text{ cm}^{-1}$) și a benzilor de combinare cu intensitate slabă ce apar în regiunea $1660-2000\text{ cm}^{-1}$. Din examinarea spectrelor se observă că în toți compușii există absorbții în regiunile $1000-1070$; $1090-1125$; $1175-1225\text{ cm}^{-1}$, ceea ce arată prezența substituției de tipul 1, 2; 1, 4; 2, 4 care este situa-

ția cea mai frecventă în compuşii studiați. Prezența terțiar-butilului în compuşii I și IV se reflectă în intensificarea benzii de absorbție corespunzătoare modului ν_{C-H} valențial antisimetric de la 2900 cm^{-1} , care este de intensitate medie în ceilalți doi compuși (II, III). Prezența grupării fenolice în compuşii, III, IV reiese clar din examinarea formei spectrului IR în regiunea vibrației valențiale ν_{O-H} .

Tabelul 1

Spectrele IR ale compuşilor I, II înainte și după iradiere

I		II	
$\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$	$\tilde{\nu}_{max}^*(cm^{-1})$	$\tilde{\nu}_{max}(cm^{-1})$	$\tilde{\nu}_{max}^*(cm^{-1})$
3720 s	3720 s	3720 s	3720 s
-	-	3290 i	3290 i
3200 m	3200	-	-
-	-	-	-
3030 m	3030 m	3020 s	3020 s
2900 i	2900 i	2900 i	2900 s
2830 m	2830 m	2830 i	2830 s
-	-	-	-
2330 s	2330 s	2320 s	2320 s
-	-	-	-
1870 s	1870 s	1870 s	1870 s
1710 s	1710 s	-	-
1620 s	1610 i	1630 i	1630 i
1580 i	1580 i	1580 m	1580 m
1560 m	1560 m	1560 m	1560 m
1530 m	1530 m	1500 i	1500 i
1470 i	1470 i	1470 i	1470 i
1430 s	1430 s	-	-
1380 m	1380 m	1380 m	1380 m
1350 s	1350 s	-	-
1310 um	1300 s	1295 s	1295 s
1260 i	1250 i	1250 i	1250 i
1230 i	1230 i	1210 i	1210 i
1200 i	-	-	-
1170 s	1170 s	1170 s	1170 s
-	-	1090 s	1090 s
1090 s	1090 s	1080 m	1070 m
1030 m	1030 s	1030 m	1030 m
1008 m	1008 s	980 m	980 m
900 s	900 s	-	-
890 s	890 s	900 s	900 s
850 m	850 m	870 m	870 m
830 i	830 i	830 m	830 m
795 m	795 m	790 i	790 i
780 i	780 m	780 i	780 i
-	-	700 m	700 m
680 i	680 i	670 m	670 m

Obs. i - intens, m - mediu, s - slab, u - urmă.

- benzile substanțelor iradiate se notează cu $\tilde{\nu}^*$.

În spectrul compușilor III, IV apare forma caracteristică a benzii de absorbție corespunzătoare vibrației valențiale a grupării OH asociate prin legături de hidrogen la 3300–3310 cm^{-1} .

Deci, din examinarea spectrului IR reies clar caracteristicile structurale ale compușilor investigați.

În ce privește spectrul IR al substanțelor iradiate, din examinarea tabelelor 1, 2 se constată că se păstrează valoarea frecvenței corespunzătoare

Tabelul 2

Spectrele IR ale compușilor III, IV înainte și după iradiere

III		IV	
$\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{\max}^*(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{\max}^*(\text{cm}^{-1})$
3720 s	3720 s	3720 s	3720 s
3300 m	3300 m	3310 m	3310 s
3070 i	3070 i	3050 m	3050 m
—	—	—	—
2900 m	2910 i	2910 i	2930 m
2830 m	2830 um	2830 m	2830 m
2650 s	—	—	—
2500 s	2500 s	—	—
2350 s	2350 s	—	—
—	—	2330 s	2330 s
1920 s	1920 s	—	—
—	—	—	—
1620 i	1620 i	1650 s	1650 s
1580 ui	1580 ui	1620 i	1620 i
1550 m	1550 m	1590 i	1590 i
1495 i	1495 i	1540 m	1540 m
1470 i	1470 i	—	—
1440 m	1440 m	1470 i	1470 i
1380 m	1380 m	1440 m	1440 m
1330 i	1330 i	1380 m	1380 m
1280 m	1280 m	1350 m	1350 m
1250 i	1250 i	1305 s	1305 s
—	—	1250 i	1250 m
1200 i	1210 i	1210 i	1210 i
1180 m	1180 i	1200 i	1200 i
1140 m	1150 m	1150 m	1150 m
1120 s	1120 s	—	—
1080 s	1080 s	1110 s	1110 s
1040 m	1050 s	1096 s	1090 s
840 i	840 i	1040 m	1040 s
815 m	815 m	880 m	880 s
—	790 m	830 m	830 m
—	—	790 m	790 m
730 i	730 i	760 s	760 s
670 i	670 i	730 i	730 m
655 m	655 i	670 s	670 s
—	—	—	—

Obs. i- intens, m-mediu, s- slab, u- urmă

Benzile substanțelor iradiate se notează cu $\bar{\nu}^*$

Tabelul 3

Spectrul IR al benzamidei înainte și după iradiere

$\bar{\nu}_{\max}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}_{\max}^*(\text{cm}^{-1})$
3720 s	3720 s
3350 m	3350 i
3150 m	3150 i
3050 s	3050 um
2910 i	2900 m
2830 m	2830 m
—	—
2740 s	2740 s
—	—
2330 s	2330 s
1940 s	1940 s
1870 s	1870 s
1800 u.s	1800 s
1640 i	1650 i
1600 i	1610 i
1570 i	1570 i
—	—
1470 s	1475 s
1430 m	1430 m
1380 i	1380 i
—	—
1280 m	1280 m
1240 u.s	1240 u.s
1160 s	1160 s
1130 m	1130 m
1100 m	1100 m
—	1060 u.s.
1000 u.s.	1005 s
980 s	980 s
900 s	900 s
835 f.s.u.	834 s
785 m	795 m
770 i	770 i
750 m	750 m
680 m	680 m
665 m	665 m

toare maximelor de absorbție ceea ce dovedește că la dozele de radiație utilizate de noi nu se produc transformări care ar afecta grupările susceptibile de scindare ($-\text{O}-$, $\text{CONH}-\text{R}$) care conferă principalul caracter chimic compușilor studiați. Schimbări ale intensității și formei benzilor apar în spectre, dar, ținând cont de caracteristicile tehnicii de lucru utilizate (pastilarea în KBr) nu s-au putut face determinări cu caracter cantitativ pentru intensitatea benzilor.

În spectrul benzamidei (v. tab. 3 și fig. 1) care a fost iradiată 12 ore se observă o deplasare de 10 cm^{-1} a frecvenței $\nu_{\text{C=O}}$ (care este deasupra nivelului erorilor de măsură de $\pm 5\text{ cm}^{-1}$) și variații ale intensității și complexității profilului benzilor. Se poate conchide că această direcție de studiu ar trebui continuată pe linia măsurătorilor cantitative pentru a obține rezultate mai concludente. Concluzia care se impune în acest stadiu este că la dozele utilizate și timpi de iradiere mici substanțele respective au o stabilitate remarcabilă. Deci, în eventualitatea preparării unor medicamente pe baza acestor substanțe, în procesul tehnologic se poate utiliza sterilizarea cu radiații γ a preparatelor.

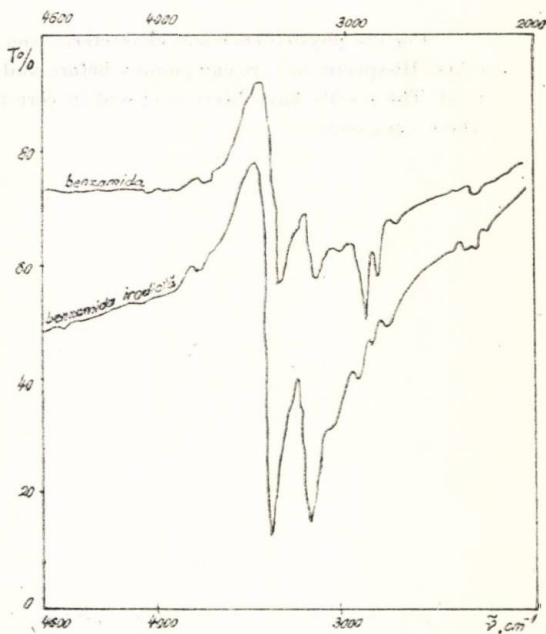


Fig. 1. Spectrele IR ale benzamidei neiradiată și iradiată

Concluzii

1. S-au examinat spectrele IR ale seriei de substanțe luate în studiu înainte și după iradiere cu radiații $\gamma^{60}\text{Co}$, în aceleași condiții ca în studiul de RTL [1], utilizând aceeași substanță etalon benzamida.

2. S-a observat stabilitatea remarcabilă a compușilor respectivi la dozele și timpii de iradiere testați, în condițiile indicate.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Mandravel, S. Jipa, I. Mihalcea, S. Smarandache, Simpozionul Separarea și utilizarea izotopilor. I.T.I.M., Cluj-Napoca, 17–18 Nov. 1981. Caracterizarea fizico-chimică a unor difenileteri divers substituiți (I)
2. L. H. Briggs, L. D. Colebrook, H. M. Fales, W. C. Widman, Anal. Chem. 29, 904 (1957)
3. M. S. C. Flett, Spectrochim. Acta 18, 1615 (1962)

4. M. Avram, Gh. D. Mateescu, „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică”. Ed. Tehnică, București, p. 272, 280, 312, 342, 346, 499.
5. M. S. Colthy, L. H. Daly, S. E. Wiberley, „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, Academic Press, New York, London, 1975, p. 365—370.

The Physico-Chemical Characterization of Different Substituted Diphenyl-Ethers

For the physico-chemical characterization of different substituted diphenyl-ethers IR-spectra of pure compounds before and after $\gamma^{60}\text{Co}$ irradiation have been used. The results have been discussed in correlation with molecular structure of these compounds.



Fig. 1. Spectrum of the compound in question.

1. 5 cm. examined spectrum of the substance before irradiation. It is observed that the substance is in a stable state. The spectrum shows a broad absorption band around 3000 cm^{-1} and several sharp peaks in the fingerprint region.

Fig. 2. Spectrum of the compound after irradiation.

2. 5 cm. examined spectrum of the substance after irradiation. It is observed that the substance is in a stable state. The spectrum shows a broad absorption band around 3000 cm^{-1} and several sharp peaks in the fingerprint region. The spectrum is very similar to the one before irradiation.

FORMAREA ȘI REDUCEREA OXIZILOR PE ELECTROZI DE ARGINT

D. CONSTANTINESCU, V. COTĂRȚĂ, C. GHIGA *

Cercetările efectuate au avut ca scop studierea influenței temperaturii asupra cineticii formării și reducerii oxizilor pe argint, în intervalul de temperaturi în care electrozii de argint funcționează în diferite surse chimice de curent.

Folosind metoda voltametriei lineare ciclice s-a arătat că prin scăderea temperaturii de la $+10^{\circ}\text{C}$ la -21°C cinetica formării oxizilor de argint este simțitor diminuată, maximul curentului caracteristic AgO micșorându-se de 25 de ori în intervalul de temperatură menționat. În lucrare este prezentat, de asemenea, procesul catodic de reducere a oxizilor de argint. Voltamogramele obținute la temperaturi scăzute evidențiază pe traseul catodic prezența a trei tipuri de compuși oxidici care se reduc la potențiale diferite.

Necesitatea unor surse chimice de curent capabile să debiteze curenți mari, în condițiile unei puteri ridicate pe unitatea de volum, au condus la extinderea cercetărilor în domeniul acumulatorilor cu argint. De asemenea, argintul constituie un catalizator des folosit în pilele de combustie, pentru intensificarea reacției de reducere a oxigenului. Din aceste considerente elucidarea procesului de reducere a oxigenului pe argint constituie subiectul multor investigații prezentate în literatura de specialitate [1—4].

Cercetările efectuate au avut ca scop studierea influenței temperaturii asupra cineticii formării și reducerii oxizilor pe argint, în intervalul de temperaturi în care electrozii de argint sînt destinați să funcționeze.

Modul de lucru și rezultatele experimentale

În experiențe s-a folosit metoda voltametriei liniare, la viteze de variație ale potențialului cuprinse între 11 și 113 mV/s.

Particularitățile privind modul de lucru și instalația folosită au fost prezentate în lucrarea [5]; s-a folosit o soluție 6 M KOH, temperaturile variind între 10°C și -21°C .

Voltamogramele obținute sînt prezentate în figurile 1—4.

Valorile curenților maximi și ale potențialelor corespunzătoare, pentru procesul de reducere a oxizilor de argint, sînt redată în tabelul 1.

Manuscris primit la data de 19 august 1980

* Conf. dr. ing., Catedra Inginerie chimică; Ing., Electrecord București; Asist., Catedra Tehnologie A.S.E.

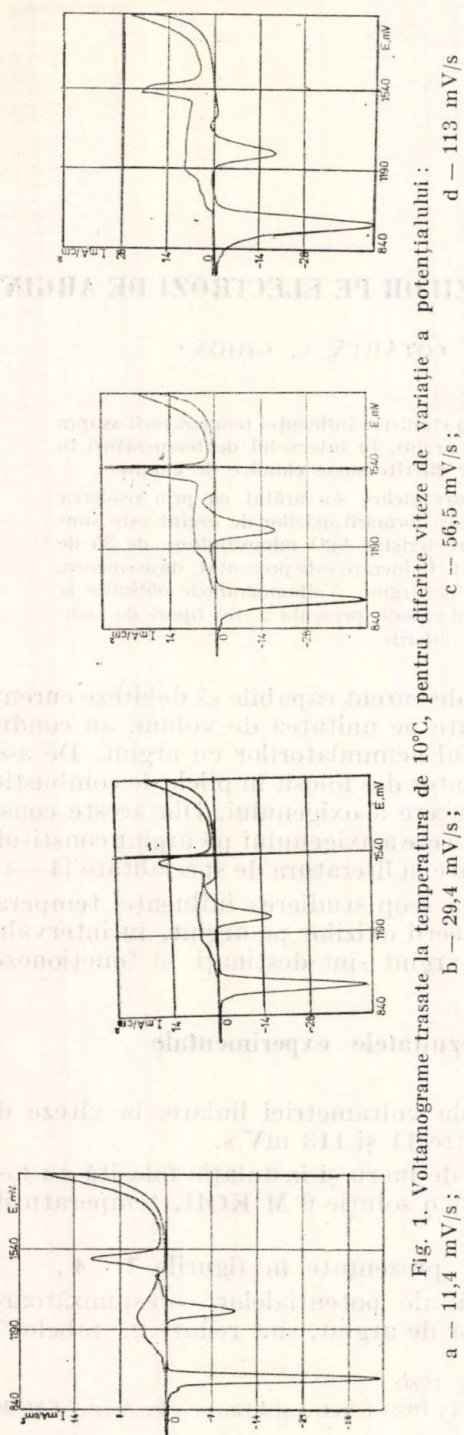


Fig. 1. Voltamograme trasate la temperatura de 10°C, pentru diferite viteze de variație a potențialului :

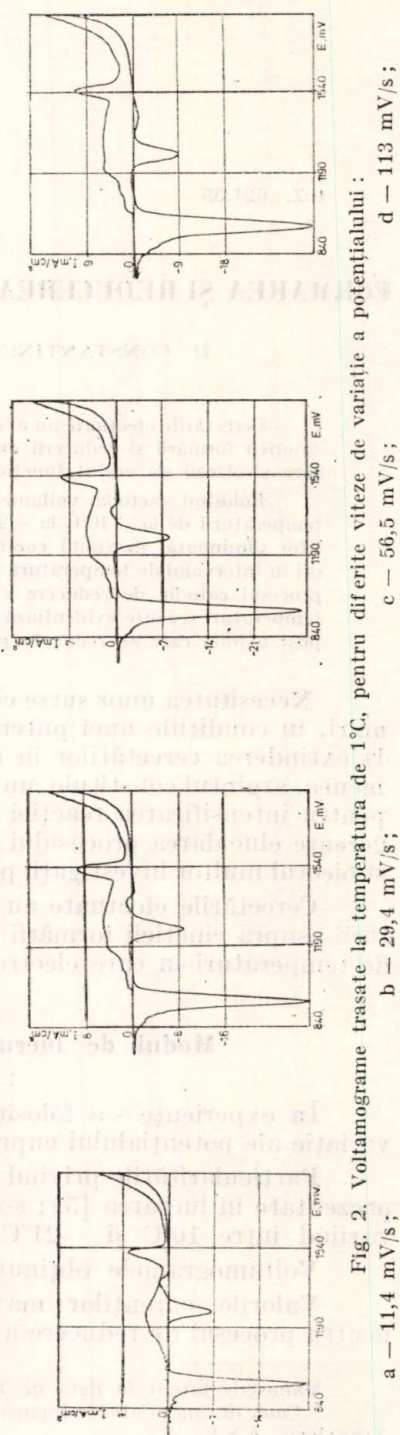


Fig. 2. Voltamograme trasate la temperatura de 1°C, pentru diferite viteze de variație a potențialului :

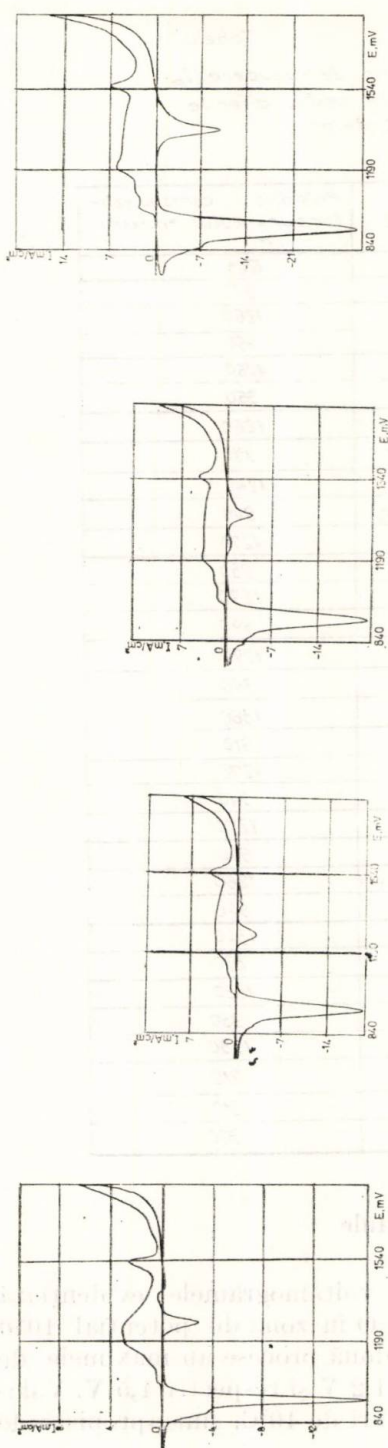


Fig. 3. Voltamograme trasate la temperatura de -6°C , pentru diferite viteze de variație a potențialului :

a — 11,4 mV/s ;

b — 29,4 mV/s ;

c — 56,5 mV/s ;

d — 113 mV/s ;

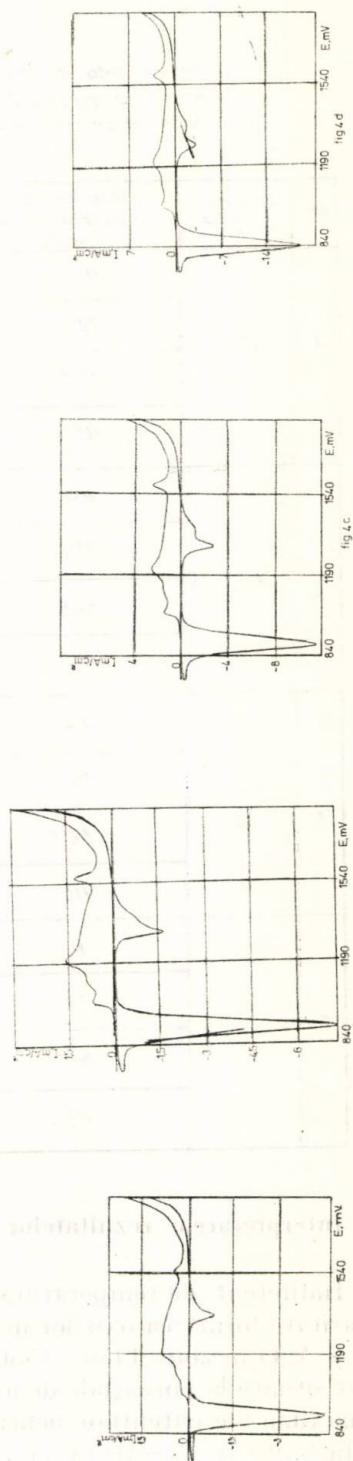


Fig. 4. Voltamograme trasate la temperatura de -21°C , pentru diferite viteze de variație a potențialului :

a — 11,4 mV/s ;

b — 29,4 mV/s ;

c — 56,5 mV/s ;

d — 113 mV/s ;

Tabelul 1.

Dependența dintre curentul maxim de reducere (I_p)
a oxizilor de argint și temperatură, pentru diferite
viteze de variație ale potențioanelor.

Nr.	Tempera- tura °C	Viteza de variație a potențialului mV/s	I_p mA/cm ²	Potențialul corespunzător curentului maxim mV
1	10	11,4	10,5	1265
			37,5	970
		29,4	16,8	1260
			44,5	960
		56,5	18,2	1260
			46,9	960
		113	18,9	1260
			49	950
2		11,4	6,6	1260
			21,3	940
		29,4	8,05	1270
			28,3	950
		56,5	8,8	1270
			30,8	940
		113	9	1270
			35,1	960
3	-6	11,4	2,91	1360
			16,4	910
		29,4	3,15	1270
			19,6	940
		56,5	3,85	1270
			21,7	940
		113	9,8	1260
			30,8	940
4	-21	11,4	0,82	1340
			4,4	890
		29,4	1,65	1360
			7,27	930
		56,5	2,8	1330
			11,8	910
		113	3,15	1310
			19,25	900

Interpretarea rezultatelor experimentale

Indiferent de temperatura de lucru, voltamogramele evidențiază cu claritate formarea oxizilor de argint Ag_2O în zona de potențial 1050–1430 și AgO în zona 1450–1550 mV. Cele două procese au maximele de curent situate la potențiale de aproximativ 1,2 V și respectiv 1,5 V. Valorile maxime ale curenților pentru temperaturi de 10°C, sînt apropiate de cele întîlnite în literatură [1].

Micșorarea temperaturii influențează într-o mică măsură potențialul corespunzător curentului maxim de formare a Ag_2O ; peak-ul caracteristic formării AgO suferă o deplasare mai accentuată, de aproximativ 60 mV, în același interval de temperaturi (1,49 V la 10°C și 1,55 V la -2°C).

Valorile curenților maximi sînt puternic influențate de temperatură, înregistrîndu-se o micșorare de 5 ori pentru curentul de formare a Ag_2O și de 25 de ori pentru AgO , la scăderea temperaturii de la 10°C la -21°C .

Din datele de mai sus se observă că procesul formării AgO este mai puternic influențat de temperatură decît cel al constituirii Ag_2O ; ar rezulta de aici că supratensiunea de transfer de sarcină, mai puțin dependentă de temperatură, este determinată în reacția $\text{Ag} - e \rightarrow \text{Ag}^+$. Oxidarea în continuare a Ag^+ la Ag^{2+} este precedată și determinată de cinetica unui proces chimic, fiind deci mai puternic dependentă de temperatură.

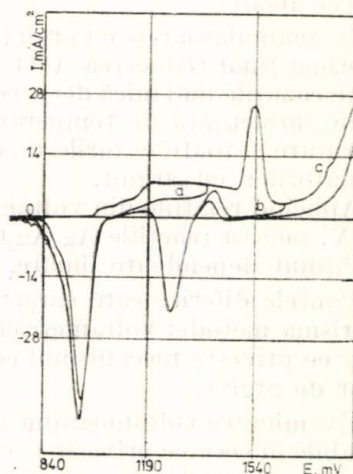
Procesul de reducere al oxizilor este mai grupat, el desfășurîndu-se într-o zonă de potențial mai restrînsă: 1230–1320 mV pentru reducerea AgO și respectiv 840–1020 mV pentru reducerea Ag_2O .

Correspondența dintre potențialele de formare a oxizilor pe suprafața argintului și potențialele de reducere a acestora a fost pusă în evidență prin intermediul voltamogramelor obținute pentru valori diferite ale potențialelor maxime de polarizare (fig. 5). Astfel, prin deplasarea potențialului pînă la 1370 mV (fig. 5), pe suprafața argintului se formează numai Ag_2O , care are un maxim de reducere la 960 mV; prin extinderea zonei de polarizare la potențiale mai mari de 1630 mV (fig. 5, b și c) se pune în evidență și cel de al doilea compus oxidic, al cărui curent maxim de reducere este situat la ~ 1260 mV.

Interesant de remarcat că reducerea oxizilor are loc la potențiale mult mai negative decît cele de formare, indicîndu-se astfel caracterul

Fig. 5. Voltamograme ale procesului de formare și reducere a oxizilor de argint, obținute la diferite valori ale potențialului maxim de polarizare (viteza de baleiaj — 11,4 mV/s)

- a — $E = 1370$ mV
- b — $E = 1630$ mV
- c — $E = 1890$ mV



pronunțat ireversibil al procesului. În practică, acest neajuns se materializează printr-o valoare mai ridicată a tensiunii de încărcare în raport cu cea de descărcare a acumulatorilor cu Ag.

Se observă, de asemenea, din voltamograme că la potențialele de ~ 1400 mV apare un maxim de reducere, în special la temperaturi scăzute.

este probabil vorba despre reducerea unui alt oxid, de tipul Ag_2O_3 , neevidentiat pe ramura anodică a voltamogramelor. Aceasta este de altfel și explicația întâlnită în literatură, cu toate că studiile spectrale nu au pus în evidență prezența acestui oxid [1, 2]. Apariția celui de al treilea maxim în voltamogramele obținute, confirmă însă părerea autorilor care susțin că este vorba de un produs foarte solubil și instabil în mediul de lucru,

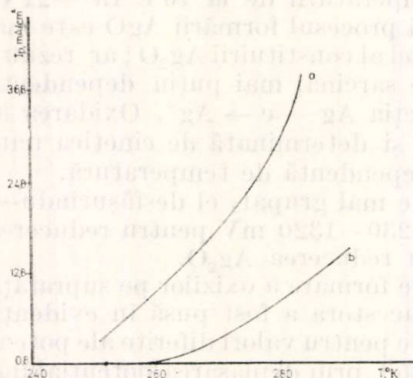


Fig. 6. Dependenta dintre curentul maxim de reducere și temperatură. ($V = 11,4 \text{ mV/s}$):

a — procesul de reducere a Ag_2O ;
b — procesul de reducere a AgO .

($t = -21^\circ\text{C}$) = 13 decît reducerea Ag_2O la argint $i_p(t = 10^\circ\text{C})/i_p(t = -21^\circ\text{C}) = 7,5$; procesul catodic prezintă deci aceeași particularitate ca și cel anodic.

În acumulatorile cu argint cele două reacții de reducere sînt succesive, prima fiind reducerea AgO la Ag_2O . Cum viteza acestui proces este în toate cazurile mai mică decît cea a reducerii Ag_2O și, de asemenea, mai puternic influențată de temperatură, rezultă că micșorarea temperaturii de lucru are în toate cazurile un efect nefavorabil asupra caracteristicilor acumulatorilor cu argint.

Aplicînd relațiile din voltametrie și considerînd dependența $\log i - \log V$, pentru reacțiile $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ (fig. 7) și respectiv $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}$ (fig. 8) s-au obținut dependențe liniare, cu pante de $\sim 0,32$ și respectiv $\sim 0,9$.

Pantele diferite care caracterizează cele două procese, interpretate prin prisma metodei voltametriei liniare [6, 7], indică diferențe esențiale în ceea ce privește mecanismul celor două reacții succesive de reducere a oxizilor de argint.

Examinarea voltamogramelor obținute indică, de asemenea, diferențe apreciable în ceea ce privește caracterul proceselor de formare și respectiv de reducere a oxizilor de argint; astfel, dacă zona formării Ag_2O se întinde pe $\simeq 400 \text{ mV}$, cea corespunzătoare reducerii are numai 150 mV . Tăria legăturilor argint—oxigen, chiar dacă este cuantificată, depinde de potențial, putînd lua un număr mare de valori, în timp ce reducerea prezintă numai cîteva nivele caracteristice și se efectuează într-un număr redus de etape.

indiferent dacă formula sa este sau nu cea menționată mai sus. Din această cauză analiza și interpretarea voltamogramelor la temperaturi scăzute este mai dificilă, formarea și reducerea oxizilor de tipul AgO și Ag_2O_3 desfășurîndu-se în zone de potențial apropiate.

Cît privește influența temperaturii asupra proceselor de reducere a oxizilor, procese esențiale în diferite surse chimice de curent, ea este reprezentată în fig. 6, luîndu-se în considerație cea mai mică viteză de baleiaj, la diferite temperaturi; menționăm că în tabelul 1 sînt date aceste valori pentru toate vitezele de baleiaj folosite.

Din figura 6 rezultă că procesul reducerii AgO este mai puternic influențat de temperatură $i_p(t = 10^\circ\text{C})/i_p(t = -21^\circ\text{C}) = 7,5$; procesul catodic prezintă deci aceeași particularitate

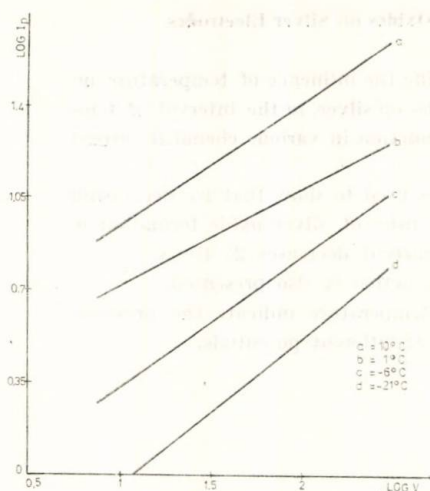


Fig. 7. Dependența dintre viteza de variație a potențialului (V) și curentul maxim de reducere a Ag_2O în coordonate logaritmice.

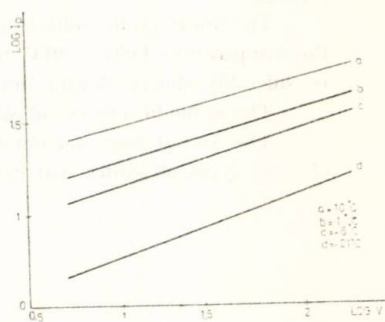


Fig. 8. Dependența dintre viteza de variație a potențialului (V) și curentul maxim de reducere a AgO în coordonate logaritmice.

Concluzii

Procesul formării și reducerii oxizilor de argint și în special a AgO este influențat de temperatură, ceea ce va determina o variație sensibilă a caracteristicilor volt — ampermetrice a electrozilor de argint folosite în sursele chimice de curent, în funcție de temperatura de lucru.

Rezultatele experimentale indică diferențe esențiale în mecanismul formării și reducerii celor două tipuri de oxizi de argint: Ag_2O și AgO .

Voltamogramele obținute la temperaturi scăzute evidențiază apariția unui alt tip de oxid de argint, foarte solubil în hidroxid; din această cauză în experiențele efectuate la temperaturi mai ridicate el nu apare pe curbe de polarizare sau voltamograme.

BIBLIOGRAFIE

1. Sumilova N. A., Julaeva FG. V., Tarasevici M. R., D.A.N. U.R.S.S. 161, 151, 1965.
2. Nekrasov, I. N., Khrushova, F. I., Sumilova N. A., Tarasevici, M. R., Electrochimia, 2, 363, 1966
3. Julaeva, G. V., Sumilova N. A., Electrochimia, 6, 99, 1978.
4. Julaeva G. V., Merculova, N. D. Sumilova N. A., Bogofski, V. S., Electrochimia, 4, 1253, 1968*
5. Sternberg, S., Constantinescu D., Cotârță V., Rev. de Chimie, sub tipar.
6. Will, F. G., Knorr, C. A., Z. Elektrochem., 64, 258, 270, 1960
7. Nicholson, R. S., Shain, I., Anal. Chem., 36, 706, 1964.

Electroformation and Reduction of Oxides on Silver Electrodes

In the present paper we tried to determine the influence of temperature on the kinetics of formation and reduction of oxides on silver, in the interval of temperature in which the silver electrodes may function in various chemical current sources.

The linear cyclic voltametry method was used to show that by decreasing the temperature from $+10^{\circ}\text{C}$ to -21°C the rate of silver oxide formation is considerably slowed down; thus, the peak current decreases 25 times.

The cathodic process of silver oxides reduction is also presented.

The voltammograms obtained at low temperature indicate the presence of three types of oxides that can be reduced at different potentials.

KINETIC DETERMINATION OF VANADIUM WITH ERIOCHROM BLACK T.

D. COSTACHE, GEORGETA COSTACHE *

Vanadium is measured kinetically, by making use of its catalytic action on the oxidation reaction of Eriochrom Black T with potassium bromate.

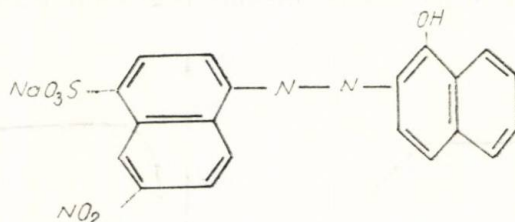
The influence of the pH and of bromate concentration were studied, values of the rate constants were determined, the calibration graph, the influence of alien ions as well as the reproducibility of the method are given. The method may be applied in the concentration range of 1.14×10^{-10} gV/cm³ — 9.12×10^{-10} gV/cm³.

The kinetic method adopted for analytical measurements is based on a proportionality between the reaction rate and the concentration of a compound to be measured. The compounds which are measured are usually substances with catalytic character.

In the case of vanadium the oxidation reaction of some organic substances with oxidizing agents such as alkaline salts of chloric, bromic or iodic acids may be used. This type of reaction is well-known in literature as „Landolt's reaction”.

Vanadium was thus measured by kinetic method in different works (1—10).

In the present contribution the reactive used is an azodye, Eriochrom Black, T, the structural formula of which is :



Its oxidation by alkaline bromate in acetic acid medium leads to colourless reaction products.

Experimental

Reagents: The reacting solution was obtained by dissolving Eriochrome Black T in water (0.0432%). Potassium bromate had 2.05% concentration. The reaction medium used was aqueous acetic acid (1:2 glacial acetic acid : water).

The vanadium solution was obtained by solving NH_4VO_3 in water; through successive dilution, a working solution having a $2.85 \times 10^{-9} \text{ g V/cm}^3$ concentration was obtained.

To obtain all the solutions as well as to bring to the mark in the calibrated flasks triple distilled water was used.

Apparatus: The reaction rate was measured spectrophotometrically following the optical density of the reaction mixture at a horizontal Pulfrich Zeiss Jena spectrophotometer, at a wavelength of $\lambda = 533 \text{ nm}$. The measurements were carried out at 20°C by adapting a thermostatic device to the spectrophotometer.

Working method: We have added reactive, acetic acid, bromate and vanadium solution in 25 cm^3 flasks. After mixing and bringing to mark, one starts the chronometer, stirs well the content of the flask, which is then transferred into the spectrophotometer cell, and the optical density is read every two minute with water as blank. The concentration of the solution in the cell is:

Eriochrom Black T $3.45 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$

bromate $4.10 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$

vanadium $1.14 \cdot 10^{-10} \text{ g V/cm}^3 - 9.12 \cdot 10^{-10} \text{ g V/cm}^3$.

To find out the optimal reaction conditions we have first carried out a preliminary kinetic study consisting of: a study of the pH influence and of the potassium bromate concentration, finding out the rate constants, influence of temperature on these constants, reaction order for a correct application of the corresponding kinetic relationships.

The influence of the pH may be seen in figure 1.

It results that the highest reaction rates were obtained in the acid range from 1 to 4 pH.

The influence of potassium bromate is given in figure 2.

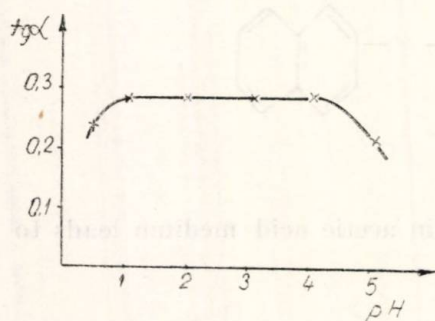


Fig. 1. Influence of the pH on the reaction rate

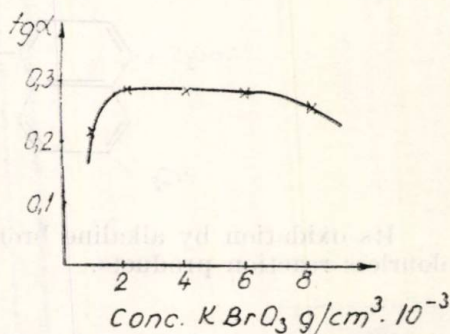


Fig. 2. Influence of KBrO_3 concentration on the reaction rate

This shows that the reaction rate depends on the concentration of bromate, having also a relatively stable interval between 2×10^{-3} g $\text{KBrO}_3/\text{cm}^3$ and 6×10^{-3} g $\text{KBrO}_3/\text{cm}^3$.

Results and discussion

The indicator reaction is the oxidizing reaction of the Eriochrom Black T with potassium bromate. The indicator, whose concentration variation is followed in time, is Eriochrom Black T.

From the concentration ratio of bromate and Eriochrom it results that the bromate amount is by far higher than the Eriochrom one, a fact which permits to consider its concentration constant from the practical point of view, and the reaction as pseudomonomolecular.

In the expression of the reaction rate, the rate constant is a function of the bromate concentration, of the temperature and of the vanadium concentration.

$$k = f([\text{KBrO}_3], t^\circ, [\text{V}]) \quad (1)$$

Under standard conditions (similar bromate concentration, similar ionic strength, and in a thermostating regime of the samples), the single element influencing the reaction rate is the concentration of the catalyst.

The rate equation is:

$$\ln \frac{a}{a-x} = (k \cdot C_{\text{KBrO}_3} + k_c \cdot C_{\text{KBrO}_3} \cdot C_c)t \quad (2)$$

in which

C_{KBrO_3} — stands for the concentration of KBrO_3 ,
 a_c — stands for the initial concentration of the indicator,
 $a - x$ — stands for the current concentration of the indicator substance.

The concentration of the bromate remaining constant, we write it in the rate constant as experimental k :

$$\ln \frac{a}{a-x} = k_{\text{exp}} \cdot C_c \cdot t \quad (3)$$

Replacing the initial concentration (a) and the current one ($a - x$) of the Eriochrome with the optical densities, we obtain

$$\ln D = \ln D_0 - k_{\text{exp}} \cdot C_c \cdot t \quad (4)$$

The experimental data may be found in figure 3.

For the determination of vanadium we have chosen the tangent method, consisting in the graphic representation of the value $\ln D$ versus time (straight lines) being obtained, according to relationship (4); the angles made by these lines with the abscissa are determined, and the values of the tangentiae to these angles, are represented according to vanadium concentration, as in figure 4.

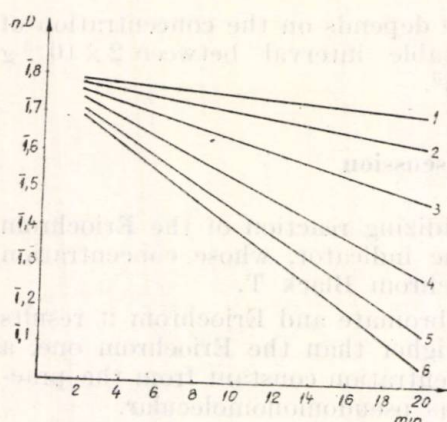


Fig. 3. Variation in time of $\ln D$ values (1) — g V/cm^3 ; (2) $1.14 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{V/cm}^3$; (3) $2.28 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{V/cm}^3$; (4) $5.70 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{V/cm}^3$; (5) $7.98 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{V/cm}^3$; (6) $9.12 \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{V/cm}^3$;

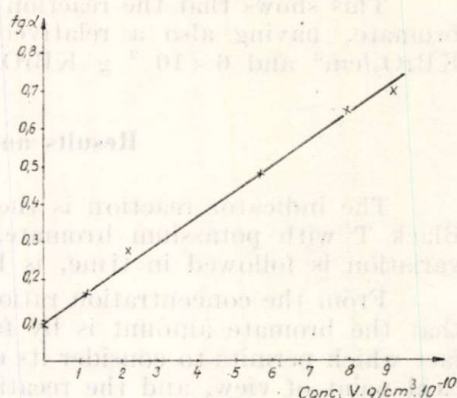


Fig. 4. Variation of $\text{tg } \alpha$ versus vanadium concentration

We have found out the value of the rate constants versus the concentration of the vandium ions by means of the relationship:

$$k = 2 \cdot 303 \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{t_2 - t_1} \quad (5)$$

The results are shown in table 1.

Table 1.

Values of the rate constants for different concentrations of catalyst (for 293°K)

V. conc. $\text{g/cm}^3 \times 10^{-10}$	-	1.14	2.28	5.70	7.98	9.12
$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	1.612	0.207	0.345	0.554	0.736	0.806

We further studied the influence of the temperature on the rate constants. The results are shown in table 2.

Table 2 shows that the reaction rate is affected by temperature and thus to avoid one of the sources of error and to obtain a good reproducibility it is necessary to keep strict thermostatic conditions during the determinations.

Table 2.

Variation of rate constants under the influence of temperature (for $1.14 \times 10^{-10} \text{ g V/cm}^3$)

$T^\circ \text{K}$	283	293	298	303	308
$k \times 10^{-2}$ (min^{-1})	0.113	0.207	0.321	0.435	0.673

Foreign ions, influencing the determinations, are: Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} if their ratio as against vanadium is higher than 1000:1.

A table with the reproducibility of the method is further given (table 3).

Reproducibility of the method

Table 3

No of measurements	V analysed g/cm^3	α°	$\text{tg } \alpha$	V found in analysis $\text{g/cm}^3 \times 10^{-10}$	Difference $\text{g/cm}^3 \times 10^{-10}$
1	1.14×10^{-10}	10	0.176	—	—
		11	0.194	1.03	0.11
		12	0.212	1.25	0.11
		11	0.194	1.03	0.11
		12	0.212	1.25	0.11
5		10	0.176	0.70	0.44
1	2.28×10^{-10}	16	0.286	—	—
		15	0.267	2.16	0.12
		15	0.267	2.16	0.12
		16	0.286	2.64	0.36
		15	0.267	2.16	0.12
5		16	0.286	2.64	0.36
1	5.70×10^{-10}	26	0.487	—	—
		26	0.487	5.70	0.00
		27	0.509	5.94	0.24
		26	0.487	5.70	0.00
		25	0.466	5.34	0.36
5		27	0.509	5.94	0.24
1	7.98×10^{-10}	33	0.649	—	—
		33	0.649	8.22	0.24
		32	0.624	7.74	0.24
		32	0.624	7.74	0.24
		32	0.624	7.74	0.24
5		33	0.649	8.22	0.24
1	9.12×10^{-10}	35	0.700	—	—
		36	0.726	9.24	0.12
		34	0.674	8.76	0.36
		34	0.674	8.76	0.36
		36	0.726	9.24	0.12
5		35	0.700	9.12	0.00

The method enables vanadium determination in a concentration range of $1.14 \times 10^{-10} \text{ g V/cm}^3$ — $9.12 \times 10^{-10} \text{ g V/cm}^3$. A measurement requires approximately 15 to 20 minutes, irrespective of the calibration graph.

REFERENCES

1. J. Bognar, O. Jellinek, Miknochim. Acta. 318 (1969)
2. D. Costache, Chimie Analitică, 4, 241 (1971)
3. D. Costache, S. Sasu, Rev. Roumaine Chim. 16, 1221 (1971)

4. D. Costache, S. Sasu, Rev. Roumaine Chim. 16, 1861 (1971)
5. D. Costache, Anal. Univ. București, XXI, 145 (1972)
6. D. Costache, S. Sasu, Rev. Roumaine Chim. 18, 913 (1973)
7. D. Costache, S. Sasu, Studia Univ. Babeș Bolyai, Series Chemia Fasc. 1, 63 (1973)
8. E. E. Kriss, G. T. Kurbatova, K. B. Iațimirski, Zh. Anal. Khim. 31, 598 (1976)
9. J. Richmond, G. Rainey, C. C. Meloan, Anal. Lett. 9, 105 (1976)
10. G. M. Costache, D. Costache, Metalurgia, 32, 413, (1980)
11. D. Costache, G. M. Costache, Revista de Chimie, 3, (1981)

Determinarea cinetică a vanadiului cu eriochrom negru

Vanadiul este determinat cinetic folosind efectul său catalitic asupra reacției de oxidare a eriochromului negru T cu bromat de potasiu.

Se studiază influența pH-ului și a concentrației bromatului asupra vitezei de reacție; se dau valorile constantelor de viteză; se construiește graficul de etalonare; se studiază influența ionilor străini și reproductibilitatea metodei.

Metoda poate fi aplicată în intervalul de concentrație $1,14 \cdot 10^{-10} - 9,12 \cdot 10^{-10}$ gV/cm³.

0,00	0,00	0,00	0,00
0,05	0,05	0,05	0,05
0,10	0,10	0,10	0,10
0,15	0,15	0,15	0,15
0,20	0,20	0,20	0,20
0,25	0,25	0,25	0,25
0,30	0,30	0,30	0,30
0,35	0,35	0,35	0,35
0,40	0,40	0,40	0,40
0,45	0,45	0,45	0,45
0,50	0,50	0,50	0,50
0,55	0,55	0,55	0,55
0,60	0,60	0,60	0,60
0,65	0,65	0,65	0,65
0,70	0,70	0,70	0,70
0,75	0,75	0,75	0,75
0,80	0,80	0,80	0,80
0,85	0,85	0,85	0,85
0,90	0,90	0,90	0,90
0,95	0,95	0,95	0,95
1,00	1,00	1,00	1,00
1,05	1,05	1,05	1,05
1,10	1,10	1,10	1,10
1,15	1,15	1,15	1,15
1,20	1,20	1,20	1,20
1,25	1,25	1,25	1,25
1,30	1,30	1,30	1,30
1,35	1,35	1,35	1,35
1,40	1,40	1,40	1,40
1,45	1,45	1,45	1,45
1,50	1,50	1,50	1,50
1,55	1,55	1,55	1,55
1,60	1,60	1,60	1,60
1,65	1,65	1,65	1,65
1,70	1,70	1,70	1,70
1,75	1,75	1,75	1,75
1,80	1,80	1,80	1,80
1,85	1,85	1,85	1,85
1,90	1,90	1,90	1,90
1,95	1,95	1,95	1,95
2,00	2,00	2,00	2,00

The method enables vanadium determination in a concentration range of $1,14 \cdot 10^{-10} - 9,12 \cdot 10^{-10}$ gV/cm³. A measurement requires approximately 15 to 20 minutes, irrespective of the calibration graph.

C.Z. : 669.892

INFLUENȚA MICROALIERII ASUPRA EFECTULUI MODIFICĂRII ALIAJELOR EUTECTICE AL—SI

N. GERU, D. CHIRCĂ, L. CARDENAS *

Lucrarea prezintă rezultatele cercetărilor experimentale referitoare la influența adaosului de stronțiu asupra structurii și proprietăților mecanice ale aliajului ATSi10Mg.

Se urmărește în special acțiunea unor factori ca : timpul de menținere la temperatură după microaliere, temperatura la care se efectuează microalierea, conținutul remanent de element activ și viteza de răcire la solidificare.

Aliajele Al—Si cu compoziția apropiată de compoziția eutectică cunosc o largă utilizare la confecționarea componentelor motoarelor cu ardere internă. Astfel, aliajul ATSi10Mg este utilizat la confecționarea carterelor pentru motoarele de 350 și 700 CP care echează unele tipuri de locomotive Diesel-hidraulice, grupuri de foraj și nave fluviale și maritime de tonaj mic și mediu.

Necesitatea creșterii siguranței în exploatare în condițiile unor performanțe superioare a motoarelor, impune îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice ale aliajului, caracteristici determinate în principal de structura lui microscopică.

Actualmente, tehnologia clasică de modificare a aliajului, constă în adăugarea de sodiu metalic în proporție de 0,15—0,2% după degazare cu hexacloretan. Modificarea cu sodiu dă, în general, rezultate bune în sensul că se obține un eutectic cu grad avansat de dispersie și dendrite fine de soluție solidă α . Această structură conferă aliajului caracteristici mecanice superioare.

Modificarea cu sodiu realizată în condiții uzinale, prezintă, însă, o serie de dezavantaje dintre care se menționează :

- instabilitatea efectului modificador respectiv pierderea rapidă în timp a efectului modificador. Pierderea efectului modificador se datorește în principal scăderii conținutului remanent de sodiu prin reacții de oxidare cât și prin reacția sodiului cu clorul folosit în procesul de degazare ;
- limită restrânsă a conținutului de sodiu activ în ce privește efectul modificador ceea ce favorizează posibilitatea producerii sub sau supra-modificării ;

Manuscris primit la data de 18 martie 1982

* Prof. dr. ing. ; Șef lucrări dr. ing. ; Doctorand, Catedra Metalurgie fizică

- apariția așa numitului „efect de spumare” la turnare, respectiv formarea unei cantități mari de oxizi care pe lângă că micșorează fluiditatea, pot fi prinși în pereții piesei micșorînd compactitatea materialului;
- scăderea compactității materialului ca efect al apariției suflurilor în cazul turnării în forme crude;
- uzarea rapidă a căptușelii refractare a creuzetelor;
- înlăturarea modificării prin retopire.

Toate aceste inconveniente impun efectuarea unor cercetări în vederea găsirii altor elemente care să manifeste efect modificador stabil, eliminînd totodată neajunsurile tehnologice ale modificării cu sodiu.

Dintre elementele studiate de diferiți cercetători se pare că Ti, B și Sr merită a fi luate în considerare pentru efectul lor modificador. Rezultatele diferitelor studii sînt însă contradictorii și în general aceste studii nu dau relații detaliate asupra tehnologiei de modificare.

În prezenta lucrare de cercetare s-a urmărit, în principal, obținerea unei tehnologii de modificare care să asigure stabilitatea în timp a efectului modificador. În vederea atingerii scopului propus au fost elaborate șarje din aliajul ATSi10Mg cu adaosuri diferite de B, Ti, Ti + B și stronțiu urmărindu-se influența asupra structurii și proprietăților mecanice a unor factori ca: timpul de menținere la temperatură după microaliere, temperatura la care se efectuează microalierea, conținutul remanent de element activ, viteza de răcire la solidificare.

În cele ce urmează vor fi prezentate, o parte din rezultatele obținute în cazul microalierii cu stronțiu.

Compoziția chimică a aliajelor determinată după două ore de menținere, după adăugarea stronțiului sub formă de prealiaj Al—10%Sr, este dată în tabelul 1.

Tabelul 1.

Aliaj	Si	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Sr
1	9.52	0.37	0.41	0.41	0.021	0.002	0.030
2	9.80	0.20	0.39	0.42	0.030	0.002	0.022
3	9.97	0.38	0.36	0.43	0.028	0.002	0.01
4	9.83	0.38	0.41	0.68	0.029	0.02	0.091

În diagramele din figurile 1, 2 și 3 sînt prezentate valorile caracteristicilor mecanice (rezistența la rupere, alungire la rupere și reziliența) a aliajelor cu conținut remanent de stronțiu diferit în funcție de timpul de menținere între microaliere și turnare. În figurile 4 și 5 este arătat efectul vitezei de răcire și a timpului de menținere asupra rezistenței la rupere și alungirii la rupere.

Microstructurile aliajului de bază, nemodificat, modificat cu sodiu și modificat cu stronțiu sînt exemplificate prin micrografiile din figurile 6, 7, respectiv 8.

Din datele prezentate se observă următoarele:

- microstructura aliajelor microaliate cu stronțiu se aseamănă foarte mult cu cea obținută la modificarea cu sodiu, eutecticul fiind fin dispers, cristalele aciculare de siliciu fiind complet eliminate;

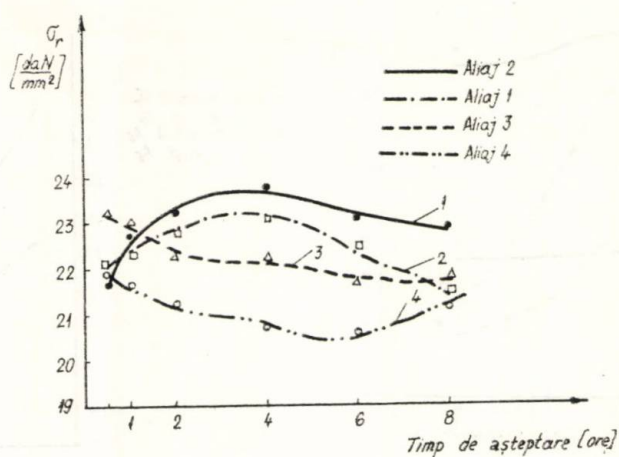


Fig. 1

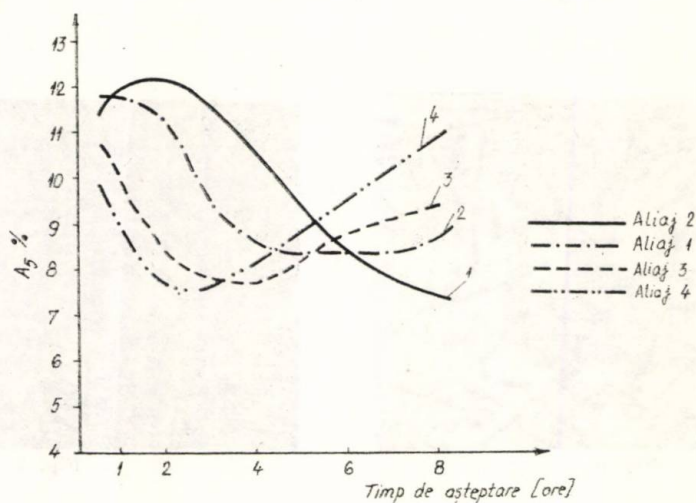


Fig. 2

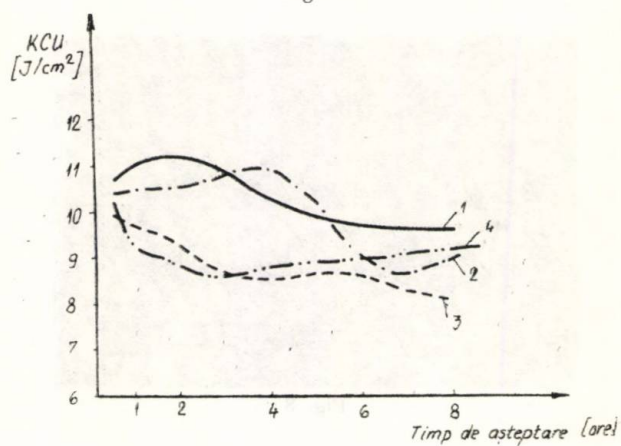


Fig. 3

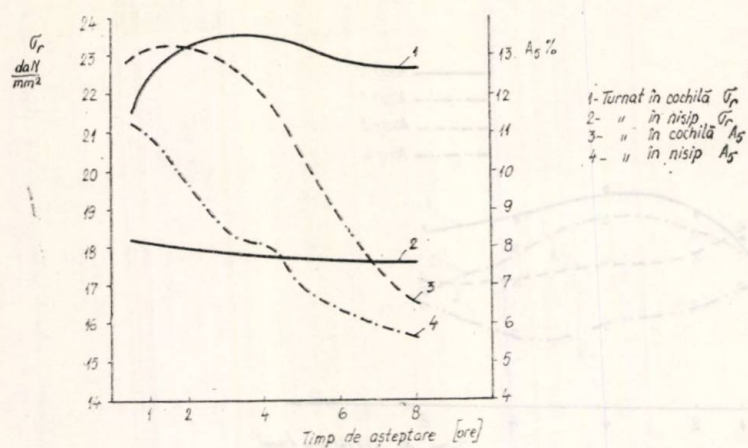
Efectul vitezei de răcire pentru aliajul A_2

Fig. 4

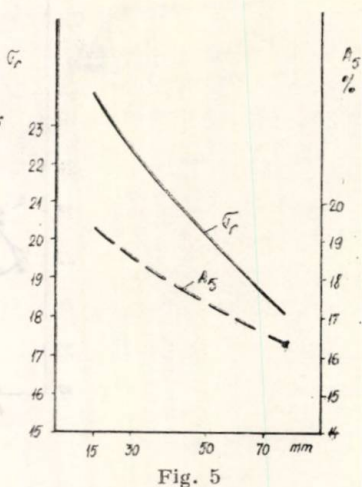


Fig. 5

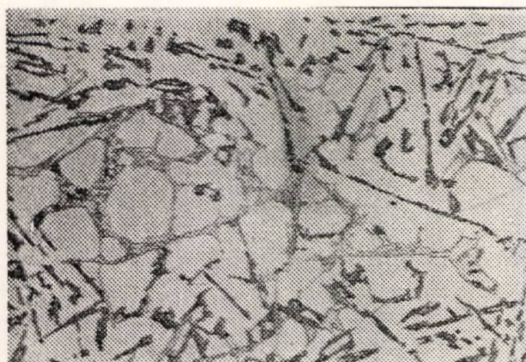


Fig. 6

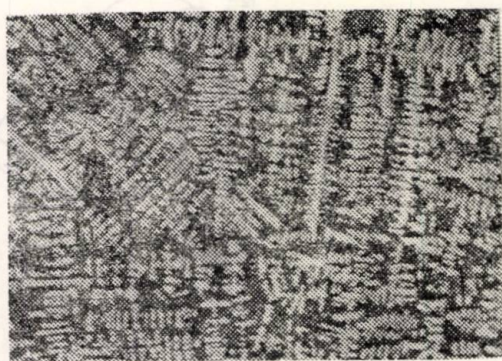


Fig. 7

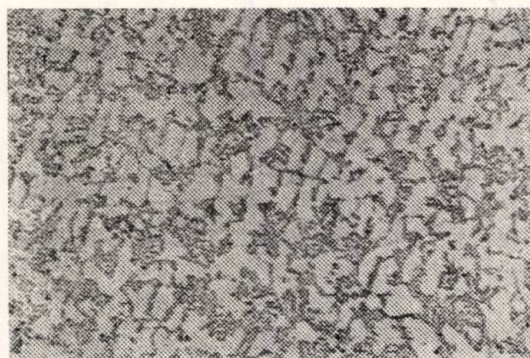


Fig. 8

— rezistența la rupere a aliajelor microaliate cu stronțiu este comparabilă (în intervalul de timp de 30 de minute de menținere înainte de turnare) cu cea obținută la modificarea cu sodiu;

— la timpuri lungi de menținere (până la 6—7 ore) în cazul microalierii cu stronțiu, efectul modificador se menține, rezistența la rupere scăzând foarte puțin;

— cel mai intens efect modificador se obține în cazul unui conținut remanent de 0,03 % stronțiu;

— caracteristicile de plasticitate exprimate prin alungirea la rupere prezintă un maxim (în cazul unui conținut remanent de 0,03 % Sr) situat la un timp de menținere între 2—3 ore; variația acestei caracteristici nu este uniformă — se observă că la conținuturi foarte mici sau mai mari de 0,5 % Sr, după 4—5 ore de menținere alungirea are tendință de creștere după o prealabilă scădere destul de pronunțată;

— tenacitatea aliajelor microaliate cu stronțiu variază în limite restrinse ceea ce constituie unul din avantajele marcante ale acțiunii stronțiului;

— viteza de răcire are o influență deosebită asupra caracteristicilor mecanice, valorile rezistenței la rupere în cazul turnării în formă metalică fiind cu aprox. 20 % mai mare decât în cazul epruvetelor turnate în nisip. O situație similară prezintă variația, cu timpul de menținere, a alungirii la rupere. Caracteristicile mecanice se modifică simțitor chiar în cazul turnării în forme metalice dacă diferă grosimile probelor. Astfel, de exemplu, dacă la un diametru al probelor de 15 mm se obține $= 23,5 \text{ daN/mm}^2$, la un diametru de 70 mm, scade până la 18 daN/mm^2 .

Pe baza observațiilor de mai sus se pot formula următoarele concluzii:

1) Din punct de vedere al stabilității efectului modificador, microalieră cu stronțiu este net avantajoasă modificării cu sodiu.

2) La timpuri de menținere situați într-un interval de 20—30 minute după introducerea elementului activ, caracteristicile mecanice obținute la modificarea cu sodiu sînt puțin superioare celor obținute la microalierea cu stronțiu;

3) La timpuri de menținere mai mari de o oră caracteristicile mecanice ale aliajelor cu stronțiu devin net superioare celor modificate cu sodiu.

4) Eficacitatea modificatoare a stronțiului se manifestă în special în cazul turnării în forme metalice, deci la viteze de răcire mai mari.

5) Cercetarea dovedește posibilitatea utilizării ca modificador a prealiajului Al—10 % Sr.

6) Conținutul remanent de stronțiu care realizează o îmbinare optimă a caracteristicilor de rezistență și plasticitate este situat la aprox. 0,03 % Sr dar domeniul de concentrații în care stronțiul își manifestă acțiunea modificatoare este de la 0,015 % până la 0,04 % sau chiar mai mult spre deo-

sebie de sodiu care are un domeniu mult mai îngust de concentrații specific activității modificatoare conducând astfel la posibilitatea obținerii unor rezultate nesatisfăcătoare prin sub sau supramodificare.

L'influence du microalliage sur l'effet de la modification des alliages éutectiques Al—Si

L'article présente les résultats des recherches expérimentaux en ce qui concerne l'influence des additions de strontium sur la structure et les propriétés mécaniques de l'alliage ATSi10Mg. On a étudié spécialement l'action des facteurs suivants : la durée de maintien à la température après le microalliage, la température de la modification, la concentration résiduelle en élément actif et la vitesse de refroidissement, pendant la solidification.

C.Z.: 669.715

CERCETAREA STEREOLOGICĂ A PARTICULELOR DE FAZĂ SECUNDARĂ DIN ALIAJE DE ALUMINIU

N. ATANASIU, E. STĂNCESCU, ANGELA BORȘOS *

În lucrare se studiază forma, dimensiunile și dispersia particulelor de fază secundară din aliajul de aluminiu AlCu4Mg1 prelucrat prin laminare la cald în sleburi.

Cercetările s-au efectuat după un program elaborat în acest scop, folosind un computer analizor de imagini dotat cu un Quantimet 720 și microscop Reichert, masa cu coordonate programabile și un calculator Hewlett-Packard.

Pentru fiecare probă analizată s-au determinat: aria totală/mm², fracția volumică, diametrul mediu și numărul de particule/mm².

Rezultatele cercetărilor efectuate permit să se observe că are loc o creștere atît a numărului de particule cit și a diametrului acestora de la suprafață spre zona centrală a slebului.

1. Introducere

Aprecierea privind cantitatea, distribuția și dimensiunea particulelor de fază secundară din aliaje metalice se realizează frecvent cu metode calitative, folosindu-se punctaje din scările de etaloane.

Dezvoltarea actuală a tehnicilor de vîrf, industria aeronautică, aero-spațială, nuclearo-electrică, navală și altele impune cunoașterea mai exactă a morfologiei particulelor de fază secundară, bazată pe date numerice determinate cu precizie.

În lucrarea de față se studiază: diametrul mediu al particulei, fracția volumică, aria totală a particulelor precum și numărul total de particule pe unitatea de suprafață.

2. Metoda de calcul

La determinarea diametrului mediu al particulelor de fază secundară, modulul clasificator s-a fixat astfel încît a eliminat din măsurători acele particule care au aria în afara limitelor clasei j de măsurători.

Manuscris primit la data de 11 februarie 1982

* Conf. dr. ing. Catedra Tehnologia metalelor și sudură; Ing. Întreprinderea de prelucrare a aluminiului Slatina; Fizician, Întreprinderea de mașini grele București

S-a măsurat aria totală ocupată de precipitate pentru cîmpul i analizat corespunzător clasei $j - A(i, j)$. Apoi s-a măsurat numărul de precipitate al clasei j pentru cîmpul i și s-a stocat în elementul de matrice $N(i, j)$.

Atribuind particulelor o formă circulară, atunci aria relativă medie a unei particule din clasa j a cîmpului i va fi [1], [2], [3]:

$$A_r(i, j) = \frac{A(i, j)}{N(i, j)} \quad (1)$$

iar diametrul mediu va fi:

$$D_m(i, j) = \sqrt{\frac{4A_r(i, j)}{\pi}} \quad (2)$$

Numărul de particule din clasa j detectat pe toate cele N cîmpuri $N(j)$, este:

$$N(j) = \sum_{i=1}^N N(i, j) \quad (3)$$

De unde rezultă că numărul mediu de particule din clasa j pe mm^2 va fi:

$$N_m(j) = \frac{\sum_{i=1}^N N(i, j)}{A_1 \cdot N} \quad (4)$$

în care: A_1 este aria unui cîmp analizat (în mm^2)

Analog pentru diametrul mediu al clasei j pe mm^2 va fi:

$$P(j) = \frac{\sum_{i=1}^N \sqrt{\frac{4A_r(i, j)}{\pi}}}{\sum_{i=1}^N (N(i, j))} \quad (5)$$

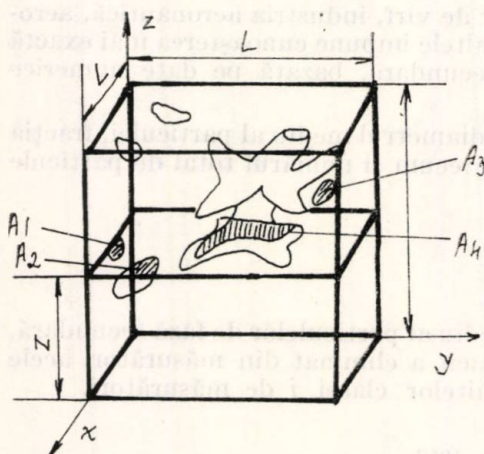


Fig. 1. Intersecția unui plan experimental cu o probă avînd structura tridimensională.

Pentru calculul fracției volumice vom considera un element de volum (fig. 1) limitat de un cub cu latura L și aflat în interiorul aliajului analizat. În acest element de volum, un plan paralel cu una din fețele cubului se va afla la distanța Z {unde $Z \in (0, L)$ }. Dacă $A(Z)$ este aria interceptată pe un anumit plan prin toate particulele

de fază secundară, atunci fracția de arie a acestui plan ocupat de particule va fi [4], [5], [6].

$$A_A(Z) = \frac{A(Z)}{L^2} \quad (6)$$

Potrivit ecuației (6) densitatea de probabilitate matematică a valorii lui $A_A(Z)$ obținută pe tot domeniul Z este :

$$E(A_A) = \bar{A}_A = \int_0^L A_A(Z) f(Z) dZ \quad (7)$$

în care : $f(z)dz$ reprezintă probabilitatea ca un plan experimental să se afle într-o poziție din intervalul z și $z + dz$.

În cazul unei alegeri „la întâmplare” a unui plan experimental ecuația (7) devine :

$$\bar{A}_A = \int_0^L A_A(Z) \frac{dz}{L} = \int_0^L \frac{A(z)dz}{L^3} \quad (8)$$

Mărimea $A(z)dz$ reprezintă volumul de particule conținut într-o „felie” și situat în poziția z și cu grosimea dz . Deci integrala $\int_0^L A_A(z) dz$ constituie volumul total al particulelor într-un cub.

În acest caz rezultă :

$$\bar{A}_A = \frac{V}{L^3} = V_V \quad (9)$$

Prin urmare, relația (9) indică faptul că poziția planului experimental se poate repera numai cu ajutorul unui singur parametru.

3. Tehnica experimentală

Pentru efectuarea experimentărilor s-a folosit o aparatură complexă constituită din următoarele : computer analizor de imagini dotat cu un Quantimat 720, model 30, prevăzut cu un microscop Reichert, masa cu coordonate programabile, modul autofocalizare, calculator Hewlett-Packard 9530 și Line Printer 9871, [7]

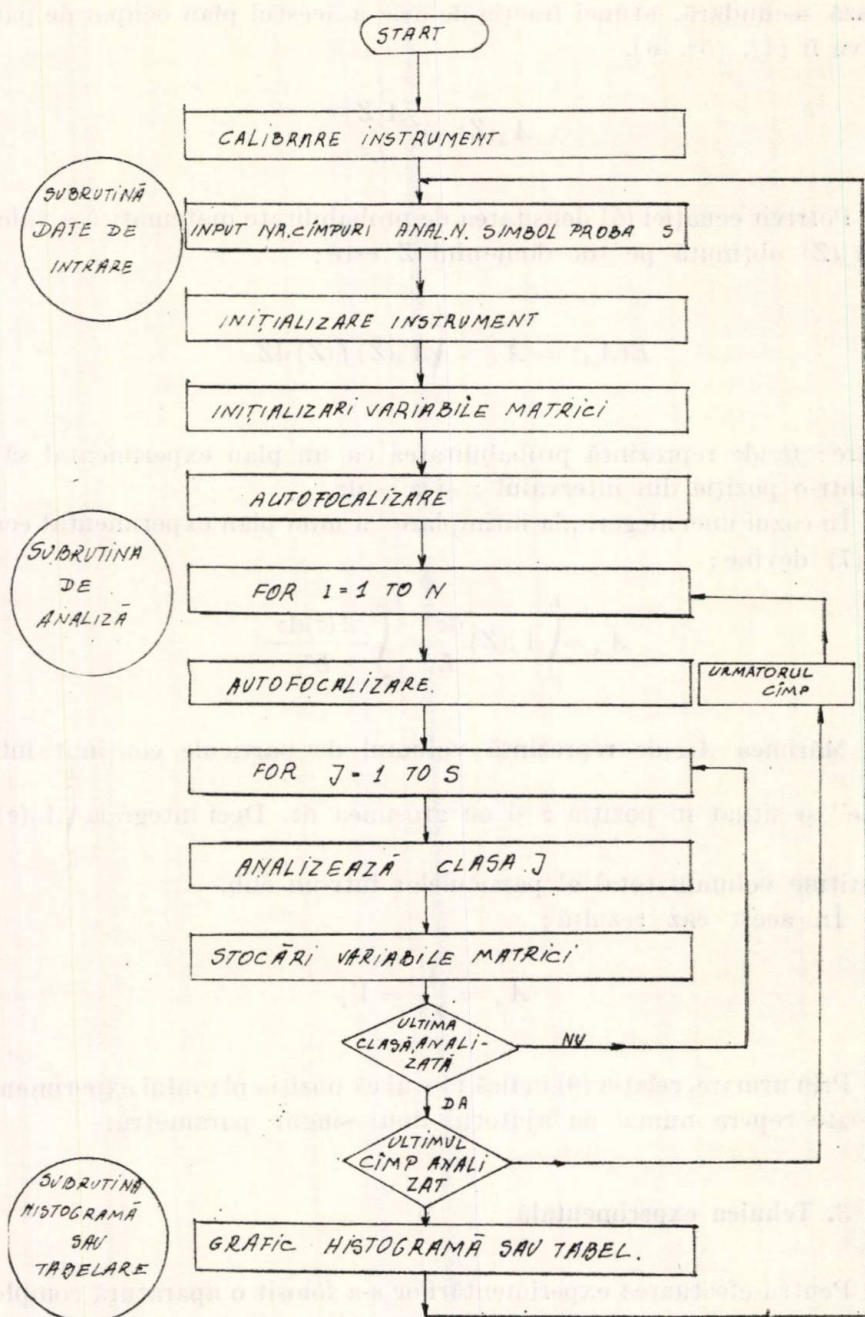


Fig. 2. Organigrama programelor de analiză.

Cercetările s-au făcut, asupra probelor prelevate din sleburile laminate din aliajul $AlCu4Mg1$, după un program elaborat special pentru determinarea formei și dimensiunilor particulelor de fază secundară.

Imaginea probelor lustruite și atacate s-a convertit într-un semnal Video analog de către o cameră T.V. specială. Semnalul respectiv a fost digitalizat în 64 de nivele gri cu modul de detecție ce separă aceste nivele, corespunzătoare particulelor de fază secundară, și le transferă altor module care efectuează măsurători de arii și de diametru mediu relativ. Măsurătorile se efectuează numai pentru particulele de fază secundară al căror diametru este cuprins într-o anumită clasă de mărime.

Toate datele referitoare la un câmp măsurat s-au stocat și cumulat cu cele ale altor câmpuri analizate astfel că, în final, pentru fiecare probă s-au determinat : aria totală a câmpurilor analizate, aria ocupată de particule de fază secundară, diametrul mediu al particulelor, numărul mediu de particule pe mm^2 și numărul de particule pe mm^2 al căror diametru mediu se află cuprins în fiecare din clasele : $0-2\mu$; $2-4\mu$; $4-8\mu$; $8-16\mu$; $16-32\mu$; $32-64\mu$; $64-128\mu$ și peste 128μ .

Unele probe au fost supuse unei analize suplimentare pe baza unui alt program ce realizează clasificarea particulelor din punct de vedere al ariei fiecăreia după o scară logaritmică exprimată atât în mm^2 cât și în puncte de imagini.

În fig. 2 s-a reprezentat organigrama programelor de analiză pentru studiul dimensional și distribuția particulelor de fază secundară precum și pentru calculul și trasarea poligoanelor de frecvență relativă.

Poligoanele de frecvență obținute permit evaluarea statistică a clasificării particulelor în cazul unui număr relativ scăzut de particule (maximum 240), dar precizia clasificării pe grad de mărime este mult mai ridicată. Pe întreaga gamă de apariție posibilă, programul permite calculul frecvenței relative de apariții a particulelor de fiecare clasă.

4. Rezultate

Rezultatele analizei privind distribuția și dimensiunile particulelor din 10 câmpuri studiate sînt trecute în tabele după cum urmează : tabelul 1 pentru probe longitudinale suprafața (OS), tabelul 2 — longitudinal centru (OK), tabelul 3 — transversal scurt (OT). S-au mai prelevat probe : transversal lung suprafață (OL) și transversal lung centru (OM).

Zonele din sleburi folosite la prelevarea probelor sînt reprezentate în fig. 3.

Tabelul 1

 PROBA OS1 Longitudinal Suprafata D16

Nr.tot.cimpuri 10 aria tot.analizata 6.708825913 mmp
 Aria tot.a precipit. 4.39965E-03 mmp(0.065580000 %)
 Fractia volumica a precipit. 0.032790000 %
 Diametrul mediu 0.770972064 microni
 Nr.total precipit/mmp: 228.6540179 (din 10 cimp.analiz.)

Nr.precipitate/mmp cu diametrul intre :(microni)		Nr/mmp
0	- 2	139.965
2	- 4	21.911
4	- 8	51.276
8	- 16	21.315
16	- 32	1.938
32	- 64	0.000
64	- 128	0.000
128	- 500000	0.000

 PROBA OS15 Longitudinal Suprafata D16

Nr.tot.cimpuri 10 aria tot.analizata 6.708825913 mmp
 Aria tot.a precipit. 5.46769E-03 mmp(0.081500000 %)
 Fractia volumica a precipit. 0.040750000 %
 Diametrul mediu 0.319910294 microni
 Nr.total precipit/mmp: 714.5810701 (din 10 cimp.analiz.)

Nr.precipitate/mmp cu diametrul intre :(microni)		Nr/mmp
0	- 2	511.565
2	- 4	70.057
4	- 8	113.582
8	- 16	32.942
16	- 32	2.981
32	- 64	0.000
64	- 128	0.000
128	- 500000	0.298

Analiza datelor cuprinse în aceste tabele permite să se observe următoarele :

— Numărul total de particule/mm² crește de la suprafață spre interiorul slebului ; astfel, în proba OS1 — $N_t = 228$, în proba OK 4 — $N_t = 838$ și în proba transversal scurt OT 1 — $N_t = 1258$.

— Numărul de particule/mm² cu diametrul între 0 și 8 μ , predomină în majoritatea probelor cu precizarea că în probele din centrul slebului există o proporție însemnată de particule cu diametrul între 8 și 32 μ , iar în cele transversal scurt între 32 și 64 μ .

Tabelul 2

 PROBA OK4 Longitudinal Centru D16

Nr.tot.cimpuri 10 aria tot.analizata 6.708825913 mmp
 Aria tot.a precipit. 0.024201419 mmp(0.360740000 %)
 Fractia volumica a precipit. 0.180370000 %)
 Diametrul mediu 0.810389156 microni
 Nr.tctal precipit/mmp: 838.5968086 (din 10 cimp.analiz.)

Nr.precipitate/mmp cu diametrul intre :(microni)	Nr/mmp
0 - 2	573.722
2 - 4	67.374
4 - 8	135.642
8 - 16	67.523
16 - 32	16.843
32 - 64	1.640
64 - 128	0.000
128 - 500000	0.000

 PROBA OK17 Longitudinal Centru D16

Nr.tot.cimpuri 10 aria tot.analizata 6.708825913 mmp
 Aria tot.a precipit. 0.038862887 mmp(0.579280000 %)
 Fractia volumica a precipit. 0.289640000 %)
 Diametrul mediu 0.760224675 microni
 Nr.total precipit/mmp: 1792.862143 (din 10 cimp.analiz.)

Nr.precipitate/mmp cu diametrul intre :(microni)	Nr/mmp
0 - 2	\$\$\$\$\$\$\$\$
2 - 4	155.914
4 - 8	290.960
8 - 16	115.519
16 - 32	28.023
32 - 64	3.726
64 - 128	0.149
128 - 500000	0.447

— Diametrul mediu al particulelor crește de la suprafață spre interiorul sbleului; astfel, în proba OS 1 — $D_m = 0,770\mu$, în proba OK 4 — $D_m = 0,810\mu$ și în proba OT 1 — $D_m = 1,941\mu$.

— Fracția volumică a particulelor manifestă o mărire de la suprafață spre centrul sbleului; astfel, în OS 1 — $F_v = 0,032\%$, în proba OK 4 — $F_v = 0,180\%$ și în proba OT 1 — $F_v = 0,716\%$.

În ceea ce privește poligoanele de frecvență din fig. 4 și 5 obținute pe calculator se constată că frecvența particulelor atinge valori maxime de 37% în proba OS 1 și 35% în proba OS 15 la o arie totală a precipitatelor de 1,0 E—0,6 după care scade treptat pînă la 1,34177 E—0,4.

Tabelul 3

 PROBA OT1 Transversal Scurt D16

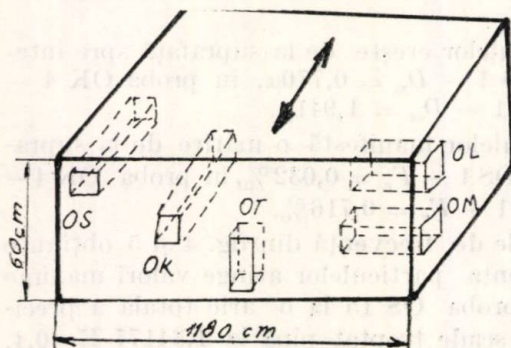
Nr.tot.cimpuri 10 aria tot.analizata 6.708825913 mmp
 Aria tot. a precipit. 0.096201880 mmp(1.433960000 %)
 Fractia volumica a precipit. 0.716980000 %
 Diametrul mediu 1.941093585 microni
 Nr.total precipit/mmp: 1258.640500 (din 10 cimp.analiz.)

Nr.precipitate/mmp cu diametrul intre :(microni)		Nr/mmp
0	- 2	770.627
2	- 4	130.872
4	- 8	228.207
8	- 16	134.152
16	- 32	32.345
32	- 64	2.981
64	- 128	0.298
128	- 500000	0.596

 PROBA OT13 Transversal Scurt D16

Nr.tot.cimpuri 10 aria tot.analizata 6.708825913 mmp
 Aria tot. a precipit. 0.024606632 mmp(0.366780000 %)
 Fractia volumica a precipit. 0.183390000 %
 Diametrul mediu 0.802434258 microni
 Nr.total precipit/mmp: 819.3684069 (din 10 cimp.analiz.)

Nr.precipitate/mmp cu diametrul intre :(microni)		Nr/mmp
0	- 2	525.576
2	- 4	107.172
4	- 8	146.822
8	- 16	82.578
16	- 32	19.079
32	- 64	3.279
64	- 128	0.447
128	- 500000	1.938


 Fig. 3. Zonele de prelevare a probelor din
 slebul laminat.

PROBA : OS1 Longitudinal Suprafata D16

*** HISTOGRAMA LOGARITMICA **

*** ARIA CARACTERELOR ***

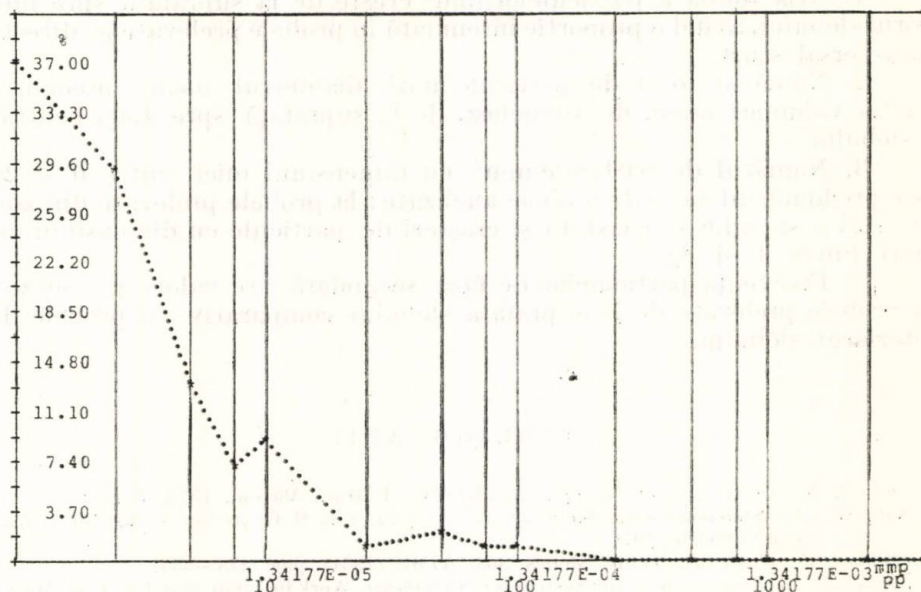


Fig. 4. Polygonul frecvenței relative, proba OS 1.

PROBA : OS15 Longitudinal Suprafata D16

*** HISTOGRAMA LOGARITMICA **

*** ARIA CARACTERELOR ***

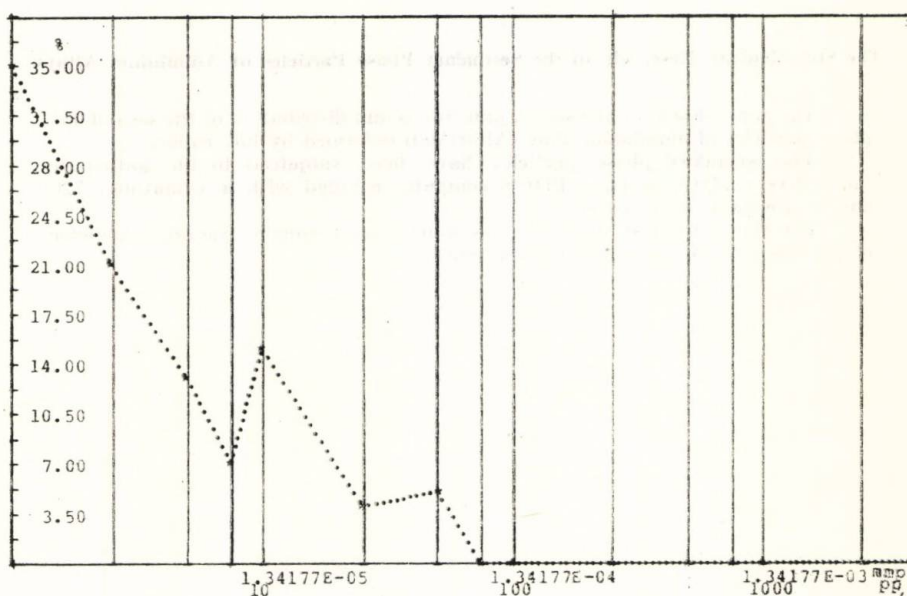


Fig. 5. Polygonul frecvenței relative, proba OS 15.

Concluzii

Analiza efectuată asupra a 10 cimpuri din fiecare probă, avînd aria totală de 6,7088 mm², permite următoarele concluzii :

1. Aria totală a particulelor/mm² crește de la suprafață spre interiorul slebului, avînd o proporție însemnată în probele prelevate pe direcția transversal scurt.

2. Numărul total de particule/mm², diametrul mediu precum și fracția volumică cresc, de asemenea, de la suprafață spre zona centrală a slebului.

3. Numărul de particule/mm² cu dimensiuni mici (între 0 și 2μ) este predominant în toate probele analizate; la probele prelevate din zona centrală a slebului se constată și creșteri de particule cu dimensiuni mai mari (între 4 și 8μ).

4. Frecvența particulelor de fază secundară are valori mai scăzute în probele prelevate de la suprafața slebului comparativ cu probele din interiorul slebului.

BIBLIOGRAFIE

1. DeHoff, R., Rhines, F., Microscopie quantitative, Editura Masson, 1972, Paris
2. Saltykov, A., Stereometrische Metallografie, Leipzig, V E B Deutscher Verlag fur Gründstoffindustrie, 1974
3. Hilliard, J., Cahn, J., Trans. Metals Soc. AIME (1961), pag. 278—334.
4. Weibel, E., A Semi. Automatic System for Stereologic Work in Light and Electron Microscopy, „Proceedings 2d International Congress for Stereology” Springer Verlag, New-York, 1967
5. DeHoff, R., Rhines, F., Trans. Metals Soc. AIME (1961), pag. 221—275
6. Gâdea Suzana, Petrescu Maria, Bojin, D., Metalurgia Nr. 11 (1976) pag. 606—612
7. N. Atanasiu, E. Stăncescu, Angela Borșos, Cercetări privind aplicațiile stereologice la aliajele de aluminiu laminate, Comunicare Sesiunea jubiliară de comunicări științifice Institutul Politehnic București, 11—12 decembrie 1981.

The Stereological Research of the Secondary Phase Particles of Aluminium Alloys

The paper described the shape, dimensions and distribution of the secondary phase particles of aluminium alloy (AlCu4MgI) deformed by hot rolling.

The secondary phase particles have been subjected to an automatic qualitative analysis, using a PDP-8 computer coupled with a Quantimet 720 and a Reichert microscope.

For the every test specimen was determined: volume fraction, diameter of particle and the number particles/mm².

COMPORTAREA LA UZARE PRIN FRECARÉ USCATĂ A FONTELOR CENUŞII DIN DOMENIUL EUTECTIC

I. RIPOŞAN, L. KELEMEN

Fontele cenuşii din domeniul eutectic, prezintă pierderi scăzute la uzarea prin frecare uscată, la un grad de saturaţie în carbon $Sc = 0,97 \dots 0,98$, obţinut la un carbon ridicat (3,7...3,8%), siliciu scăzut (1,3...1,4%) şi la un fosfor de circa 0,2%.

Cantitatea mare de grafit a acestor fonte, precum şi distribuţia acestuia sub forma unor separări lamelare, cu o repartizare uniformă pînă la aglomerări cu grad de izolare mic asigură pierderi mai mici în greutate. Grafitul punctiform, în cuiburi şi sub formă de rozetă accentuează procesul de uzare.

Pierderile prin uzare, în condiţiile de frecare uscată, sînt determinate în mare măsură de către componenţa masei metalice, dar şi grafitul joacă un rol important. [1, 2]

Creşterea cantităţii de perlită determină scăderea pierderilor la uzare, indiferent de forma grafitului [3].

Între pierderile prin uzare (P_{uz}) şi proporţia de perlită din structură (P) au fost stabilite următoarele relaţii :

$$P_{uz} = 7.486 - 70 \cdot (\%P) \quad (\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}) \quad (1)$$

$$P_{uz} = 8.307 - 54,2 (\%P) \quad (\text{mg/cm}^2 \cdot \text{h}) \quad (2)$$

Relaţia (1) se referă numai la fontele cu grafit nodular, în timp ce relaţia (2) cuprinde fontele cu diferite forme de grafit (lamelar, vermicular, nodular) [3].

La o aceeaşi masă metalică de bază pierderile prin uzare sînt influenţate în mare măsură şi de forma grafitului (tab. 1).

Din datele prezentate în tabelul 1 se constată că grafitul nodular asigură cele mai mici pierderi prin uzare, care înregistrează cele mai mari valori în cazul grafitului lamelar, în timp ce grafitul vermicular asigură o comportare intermediară.

Apariţia grafitului lamelar, în fontele cu grafit vermicular determină creşteri importante ale pierderilor prin uzare.

Tabelul 1.

Influența formei grafitului, asupra pierderilor la uzare [3]

Masa metalică de bază	Pierderile la uzare, în g/cm ² . min. în funcție de tipul grafitului			
	100% Gl	60% Gv 40% Gl	100% Gv	100% Gn
100% F	0,25 ... 0,33	—	0,15 ... 0,18	0,08 ... 0,14
40 ... 50% F	—	0,163	0,065	0,053

Mărirea proporției de perlită din structura fontei determină micșorarea pierderilor la uzare, pentru toate formele de grafit, micșorând în același timp diferențele de comportare între fontele cu grafit vermicular și nodular.

Datorită faptului că fontele cu grafit lamelar prezintă cele mai mari valori ale pierderilor prin uzare, în condiții de frecare uscată, lucrarea urmărește analiza comportării la această solicitare a fontelor cenușii, plasate în domeniul eutectic ($Sc = 0,94 \dots 1,0$).

Acest tip de fontă este caracterizat prin proprietăți bune de turnare, ceea ce le recomandă în special pentru producerea pieselor cu pereți subțiri.

Având în vedere faptul că aceste fonte, deși se încadrează într-un domeniu restrâns în ceea ce privește compoziția chimică, pot să prezinte particularități privind componența masei metalice sau caracteristicile grafitului, au fost urmărite condițiile de realizare a unor pierderi minime la frecare fără ungere (uscată).

2. Condiții de experimentare

Încercările la uzare prin frecare uscată au fost efectuate pe probe din fontă cenușie, cu grafit lamelar cu dimensiunile $\varnothing 20 \times 120$ mm turnate în forme din amestec de formare. Epruvetele supuse la uzare au avut dimensiunile $\varnothing 20 \times 25$ mm.

Compoziția chimică a fontelor utilizate la experimentări este cuprinsă în limitele prezentate în tabelul 2.

Compoziția chimică a fontelor Tabelul 2

Compoziția chimică %					Gradul de saturatie în carbon Sc
C	Si	Mn	P	S	
3,40 - 3,70	1,35 - 2,00	0,60 - 0,90	0,10 - 0,16	0,04 - 0,06	0,94 - 1,0

Uzarea se realizează prin frecare uscată, sub sarcină a probelor, pe un disc din oțel manganos, timp de 15 și 30 minute, pe o instalație I.P.B. (Catedra Turnătorie — Forjă). Comportarea la uzare este exprimată prin pierderile în greutate, raportate la unitatea de suprafață și timp.

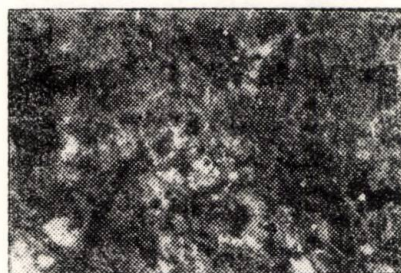
Analiza structurală a fost efectuată conform STAS 6905—76, limitele de încadrare ale caracteristicilor stucturii fiind prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

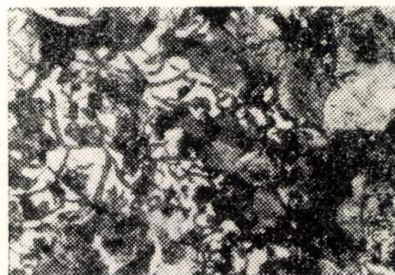
Caracteristicile structurale ale fontelor (STAS 6905-76)

Suprafața ocupată de grafit %	Caracterul repartizării grafitului	Forma separărilor de grafit	Lungimea separărilor de grafit μm	Perlită %	Cementită %
8.....13	Gr 2, Gr 3	Gf 2, Gf 3, Gf 4, Gf 5.	40 250 (Gl 4, Gl 5, Gl 6).	50-100.	0-10

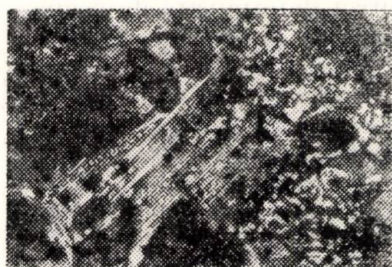
Masa metalică a fontelor este preponderent perlitică (Fig. 1a) conținutul de ferită nedepășind 50% (fig. 1 b). Unele probe au prezentat anomalii structurale (anomalia feritei), respectiv prezența în structura fontei a feritei alături de cementită liberă (fig. 1.c.). Eutecticul fosforos este prezent în structura fontei sub forma unor separări izolate (fig. 1.d.).



a



b



c



d

Fig. 1. Masa metalică a fontelor — Mărire 100 : 1 ; atac Nital 2 % ; a — fonte perlitice ; b — fonte ferito-perlitice ; c — fonte cu anomalia feritei ; d — fonte cu eutectic fosforos.

Grafitul se găsește sub forma unor lamele semiarcuite și arcuite, asociate cu forma punctiformă și în cuiburi (fig. 2.).

Din punct de vedere al repartizării, se remarcă prezența unor separări izolate, cu grosime diferită și repartizare uniformă, a unor aglomerări cu grad de izolare mic precum și a unor rozete ; unele probe au prezentat

și o tendință de formare a unor rețele de grafit, lamelar și punctiform — (fig. 2.).

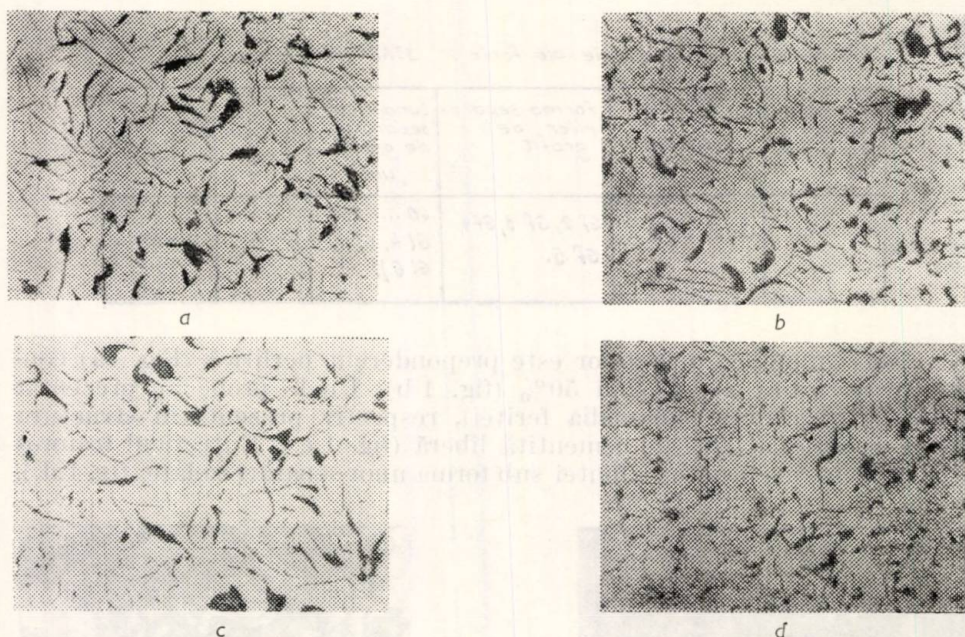


Fig. 2. Aspectul grafitului în fontele supuse la uzare-Mărire 100:1; a—Gf 2; b—Gf 3; c—Gf 4; d—Gr 3;

Rezultate obținute

Influența masei metalice

Comportarea la uzare a fontelor este direct determinată de componența masei metalice. Astfel, creșterea proporției de perlită din structură

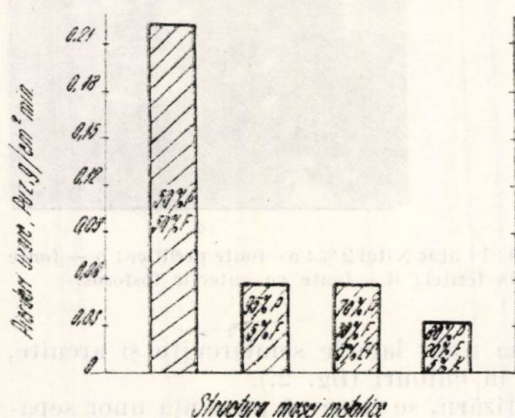


Fig. 3. Pierderile la uzare a fontelor, funcție de structura masei metalice.

determină scăderea pierderilor la uzare, acestea înregistrând valori scăzute în cazul în care în structură este prezentă și cementita liberă sau ponderea eutecticului fosforos este mai mare (fig. 3.).

În directă dependență de structura masei metalice se găsește duritatea fontelor, a cărei valoare crește odată cu mărirea proporției de perlită și la apariția cementitei libere.

Creșterea durității determină scăderea pierderilor prin uzare la ambele durate de solicitare (fig. 4.).

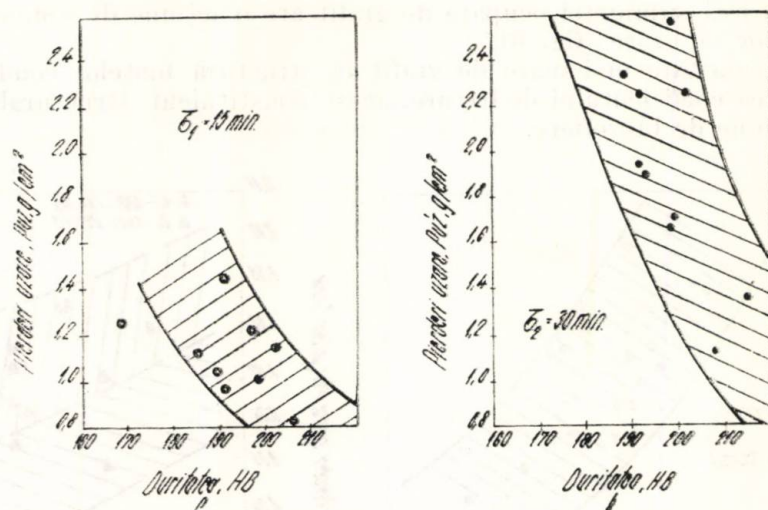


Fig. 4. Influența durității asupra pierderilor la uzare, la o solicitare de 15 min (a) și 30 min (b);

În cazul unei solicitări mai îndelungate la uzare se obține o dispersie mai mare a pierderilor în greutate, raportate numai la unitatea de suprafață (P'_{uz}), decât în cazul în care durata frecării a fost mai mică. În acest ultim caz, pierderile în greutate sînt concentrate în domeniul 0,8...1,4 g/cm², față de un domeniu mult mai larg, înregistrat la o solicitare mai îndelungată (1,2...2,4 g/cm²).

Creșterea timpului de solicitare la frecare sub sarcină conduce la favorizarea intervenției unei multitudini de factori, referitori la defectele de turnare, caracteristicile structurale, încălzirea probelor etc. ceea ce explică domeniul mai larg de valori.

Raportînd pierderile în greutate la unitatea de suprafață și timp (P'_{uz}) se obține dependența față de duritatea fontelor prezentată în figura 5. Se constată că în aceste condiții de exprimare diferențele între cele două perioade de încercare scad.

Se poate remarca totuși faptul că, la o duritate practic constantă (190...200 HB), marea majoritate a valorilor pierderilor la uzare, în cazul unei durate de solicitare de 15 min. depășesc valoarea de 0,065 g/cm² · min.

Influența grafitului

A fost arătat faptul că fontele, utilizate la experimentări, conțin grafit lamelar, cu o mare varietate de forme și moduri de repartizare. Domeniul relativ restrîns al compoziției chimice ($Sc = 0,94...1,0$) nu permite variații largi ale cantității de grafit a fontelor sau ale dimensiunilor separărilor de grafit.

Cu toate acestea, poate fi stabilită o dependență între pierderile la uzare, în condițiile frecării uscate și caracteristicile (cantitative și calitative) ale grafitului acestor fonte plasate aproape de eutectic pe diagrama de echilibru.

Mărirea suprafeței ocupate de grafit are o acțiune de diminuare a pierderilor la uzare (fig. 6).

O cantitate mai mare de grafit în structura fontelor conduce la micșorarea coeficientului de frecare, acest constituenț structural avînd și o acțiune de lubrefiere.

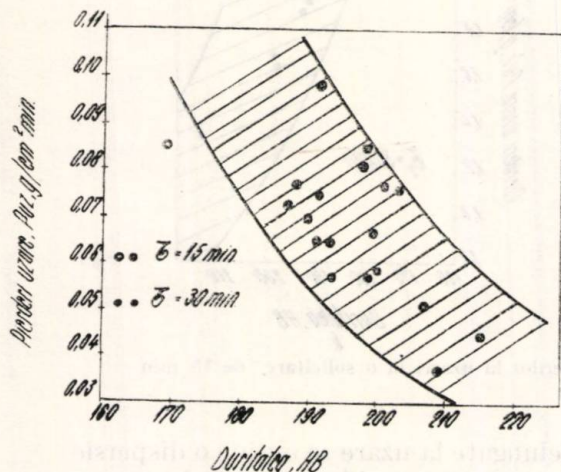


Fig. 5. Pierderile specifice la uzare, funcție de duritatea fontelor.

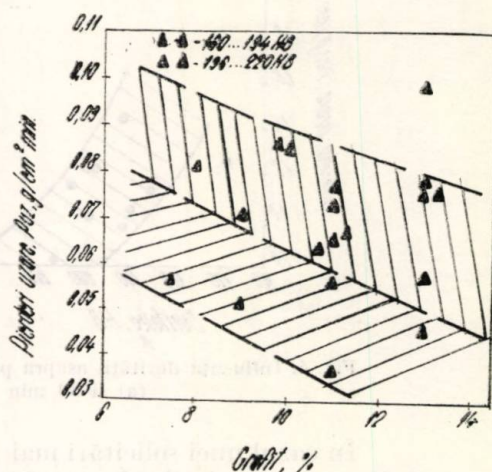


Fig. 6. Influența suprafeței ocupate de grafit asupra pierderilor la uzare.

Grafitul determină scăderea pierderilor la uzare, în cazul ambelor grupe de duritate (fig. 6). Variația durității explică și domeniul larg de valori în care se încadrează pierderile în greutate în funcție de suprafața ocupată de grafit. Se poate remarca faptul că la valori mai mici ale durității (sub 194 HB) pierderile la uzare depind într-o mai mare măsură de suprafața ocupată de grafit decât la durități mai mari, cînd valorile obținute sînt caracterizate de un domeniu larg de dispersie. Valorile ridicate ale durității sînt determinate în principal de prezența în structură a unor separări de cementită liberă și eutectic fosforos care constituie factorul principal de acțiune asupra pierderilor la uzare, astfel încît influența grafitului este resimțită într-o mai mică măsură.

Creșterea cantității de grafit în structură fontei, realizată de regulă prin mărirea conținutului elementelor grafitizante (C, Si) sau prin scăderea vitezei de răcire este însoțită de cele mai multe ori și de mărirea cantității de ferită, deci de scăderea durității.

Dacă în cazul frecării cu ungere, există o concordanță de păreri în ceea ce privește rolul pozitiv al grafitului în păstrarea filmului de ulei pe suprafețele de frecare, în cazul frecării uscate apar date contradictorii, în ceea ce privește influența cantității de grafit.

Astfel, prin creșterea cantității de grafit în urma mării conținutului de carbon de la 2,64 la 3,54%, s-a constatat că pierderile în greutate la frecare uscată se măresc [4]. Avînd în vedere faptul că au apărut schimbări și în ceea ce privește componența masei metalice, de bază, în direcția scăderii valorii durității pot fi explicate creșterile pierderilor în greutate, odată cu mărirea cantității de grafit [4, 5].

La o structură constantă a masei metalice, mărirea proporției de grafit determină scăderea pierderilor la frecare uscată, deci acționează ca un factor pozitiv (fig. 6).

Creșterea lungimii lamelor de grafit a fontelor cenușii din domeniul eutectic, în limitele 70...140 μm , determină scăderea pierderilor la uzare, în cazul frecării uscate, pentru toate valorile durităților (fig. 7).

Pentru un același domeniu de duritate, în cazul unor valori mai mari ale lungimii lamelor de grafit se obțin pierderi mai mici prin frecare, datorită participării în mai mare măsură a grafitului în procesul de lubrifiere.

Valori minime ale pierderilor prin frecare se obțin la aceeași mărime a lamelor de grafit, în cazul în care structura conține separări de cementită liberă sau eutectic fosforos (III. fig. 7).

Forma și modul de repartizare a grafitului acționează în mai mică măsură asupra pierderilor în greutate. Se poate remarca totuși faptul că în cazul formării unor rozete de grafit, ce favorizează apariția feritei în zonele centrale ale acestora, pierderile în greutate cresc.

Influența compoziției chimice

O parte din elementele compoziției chimice de bază a fontei (C, Si, Mn) prezintă influența asupra pierderilor la frecare uscată ilustrată de figura 8.

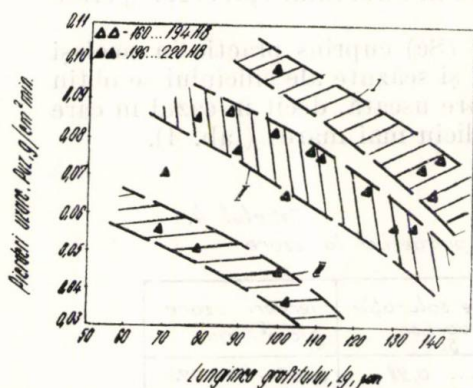


Fig. 7. Influența lungimii lamelor de grafit asupra pierderilor la uzare a fontelor cenușii.

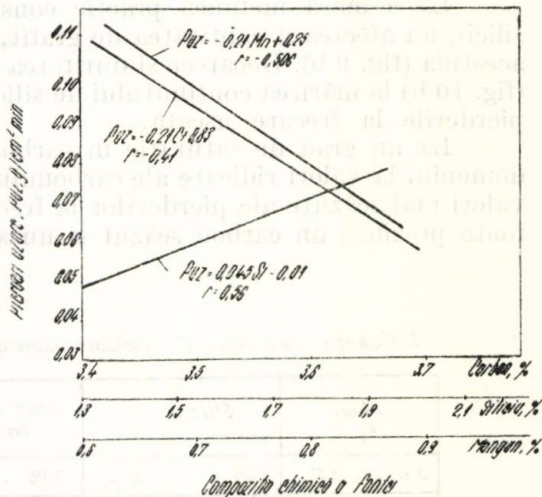


Fig. 8. Influența compoziției chimice asupra pierderilor la uzare, prin frecare uscată, a fontelor cenușii eutectice.

Din datele prezentate în figura 8 rezultă că pierderile prin frecare uscată scad odată cu mărirea conținutului de carbon și mangan, dar cresc o dată cu mărirea conținutului de siliciu al fontei.

Acțiunea acestor elemente poate fi explicată prin schimbările structurale pe care le produc.

Astfel, carbonul determină creșterea lungimii lamelor de grafit în timp ce siliciul asigură o finisare a acestora (fig. 9).

Având în vedere faptul că la mărirea conținutului de carbon se realizează o creștere atât a cantității de grafit cât și a lungimii acestuia, fontele cu un carbon mai ridicat prezintă pierderi mai mici prin frecare uscată.

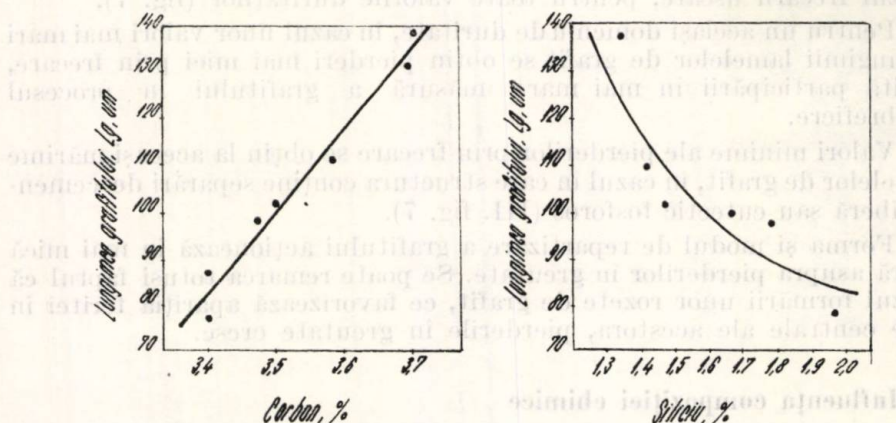


Fig. 9. Influența carbonului (a) și a siliciului (b) asupra lungimii lamelor de grafit.

La o masă metalică practic constantă, creșterea conținutului de siliciu nu afectează cantitatea de grafit, dar determină scăderea lungimii acestuia (fig. 9 b). Deoarece și duritatea fontelor are o tendință de scădere (fig. 10 b) la mărirea conținutului de siliciu în intervalul 1,3...2,0% crește pierderile la frecare uscată.

La un grad de saturație în carbon (Sc) cuprins practic în același domeniu, la valori ridicate ale carbonului și scăzute ale siliciului se obțin valori mai scăzute ale pierderilor la frecare uscată, decât în cazul în care fonta prezintă un carbon scăzut și un siliciu mai mare (tab. 4).

Tabelul 4.

Influența carbonului și siliciului asupra pierderilor la uzare

Carbon %	Siliciu	Grad de saturație în carbon Sc	Pierderi uzare g/cm ² . min.
3,6 3,7	1,35 1,42	0,95 0,98	0,057 0,076
3,46 3,5	1,85 2,00	0,96 0,98	0,077 0,099

Fără să afecteze practic cantitatea de grafit și mărirea acestuia, manganul determină creșterea durității fontei (fig. 10 a) prin alierea masei metalice, ceea ce explică scăderea pierderilor prin frecare uscată.

În limitele lor de variație, fosforul (0,10...0,16%) și sulful (0,04...0,06%) nu afectează valorile pierderilor prin frecare uscată.

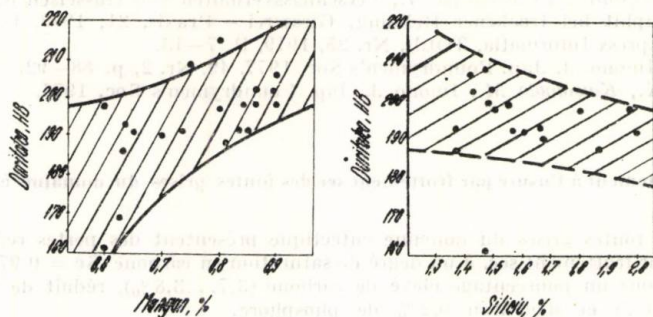


Fig. 10. Influența manganului (a) și siliciului (b) asupra durității fontelor.

Concluzii

Pierderile în greutate, la uzare prin frecare uscată a fontelor cenușii, cu grafit lamelar, sint superioare celor înregistrate în cazul fontelor cu grafit vermicular și nodular. Apariția grafitului lamelar, alături de cel vermicular sau nodular determină o accentuare deosebită a pierderilor în greutate.

Fontele cenușii, cu grafit lamelar, din domeniul eutectic ($Sc = 0,94 \dots 1,0$) prezintă o comportare bună la uzare prin frecare uscată, în cazul în care masa metalică de bază este perlitică, iar structura conține și separări izolate de eutectic fosforos.

Cantitatea mare de grafit a acestor fonte, precum și distribuția acestuia sub forma unor separări lamelare, cu o repartizare uniformă pînă la aglomerări cu grad de izolare mic determină pierderi mai mici în greutate.

Apariția în structură a grafitului punctiform, în cuiburi și mai ales sub formă de rozetă accentuează pierderile în greutate.

Din punct de vedere al compoziției chimice, se recomandă fonte cu un grad de saturație în carbon $Sc = 0,97 - 0,98$, obținut la un conținut ridicat de carbon (3,7—3,8%) și scăzut de siliciu (1,3...1,4%). Manganul, cu valori mai mari (0,9...1,0%) asigură obținerea structurii perlitice, în condițiile unui grad de saturație în carbon ridicat.

BIBLIOGRAFIE

1. Sofroni L., Ripoșan I., Chira I., Quelques idées concernant l'observation des fontes truitées au graphite sphéroïdal résistant à l'usure et au choc thermique. 41^e Congrès International de Fonderie, Liège, Belgique, 9—14.06.1974, R 15, 9p; Giesserei — Praxis, 1975, Nr. 2, p. 22—28; Express Informatia, TOLP, Nr. 48, 1974, p. 15—22.
2. Ripoșan I., Sofroni L., Verschleiss und temperaturwechselverhalten der Walzengusseisen. II Vedeka Conference s Mezinarodni ucasti. Brno, 1978, p. 304—319.

3. Ripoșan I., Sofroni L., Chișamera M., Verschleissverhalten von Gusseisen mit Vermicular-graphit bei trockener Reibung. Giesserei — Praxis, 21, 1978, P. 351—357.
Express Informatia, TOLP, Nr. 25, 1979, P. 7—13.
4. Yamada T., Imono, J. Jap. Foundrymen's Soc. 1977, 49, Nr. 2, p. 88—92.
5. Okabayaski K., Kawamoto M., Imono J. Jap. Foundrymen's Soc. 1976.

Le comportement à l'usure par frottement sec des fontes grises du domaine éutectique

Les fontes grises du domaine éutectique présentent des pertes réduites à l'usure par frottement sec, à un degré de saturation en carbone $Sc = 0,97 \dots 0,98$ obtenu pour un pourcentage élevé de carbone (3,7...3,8%), réduit de silicium (1,3...1,4%) et d'environ 0,2% de phosphore.

La grande quantité de graphite de ces fontes, ainsi que sa distribution sous la forme de quelques séparations lamellaires, à une repartition uniforme jusqu'à des agglomérations à un faible degré d'isolation assure des pertes de poids plus petites. Le graphite pointiforme, en nids et en rosette accentue le processus d'usure.

Concluzii

Fontelele în greutate, la uzare prin frecare uscată a fontelor eutectice, au pierderi mai mici, la un grad de saturație în carbon $Sc = 0,97 \dots 0,98$ obținut pentru un procentaj ridicat de carbon (3,7...3,8%), redus de siliciu (1,3...1,4%) și de aproximativ 0,2% de fosfor.

La cantitate mare de grafit și distribuția sa sub formă de câteva separații lamelare, cu o repartire uniformă până la aglomerații la un grad mic de izolare asigură pierderi de greutate mai mici. Grafitul punctiform, în nișe și în rosete accentuează procesul de uzură.

Concluzii
Fontelele eutectice, cu grafit lamelar, din domeniul eutectic ($Sc = 0,97 \dots 0,98$), prezintă o comportare bună la uzare prin frecare uscată, în cazul în care toate metalele de bază este purtătoare, iar structura conține și separații izolate de eutectic fosfor.

Cantitatea mare de grafit și distribuția sa sub formă de câteva separații lamelare, cu o repartire uniformă până la aglomerații cu grad de izolare mic determină pierderi mai mici în greutate.

Apartin la structura a grafitului punctiform, în cazuri și mai ales sub formă de rosete accentuează pierderile în greutate.
În cazul de vedere al compoziției chimice, se recomandă fonte cu un grad de saturație în carbon $Sc = 0,97 \dots 0,98$, obținut la un conținut ridicat de carbon (3,7—3,8%) și scăzut de siliciu (1,3...1,4%). Manganeul, cu valori mai mici (0,9...1,0%) asigură obținerea structurii portante, în condițiile unui grad de saturație în carbon ridicat.

BIBLIOGRAFIE

1. Sofroni L., Ripoșan I., Chișamera M., Verschleissverhalten von Gusseisen mit Vermicular-graphit bei trockener Reibung. Giesserei — Praxis, 21, 1978, P. 351—357.
Express Informatia, TOLP, Nr. 25, 1979, P. 7—13.
2. Yamada T., Imono, J. Jap. Foundrymen's Soc. 1977, 49, Nr. 2, p. 88—92.
3. Okabayaski K., Kawamoto M., Imono J. Jap. Foundrymen's Soc. 1976.

CUPRINSUL SERIEI CHIMIE, METALURGIE PE ANUL 1982

MATEMATICĂ

- C. Bucur — Extinderea unei metode de ajustare a valorilor unei funcții vectoriale, nr. 1, p. 3.
L. K. Desimirova — Asupra unor probleme legate de ireductibilitatea polinoamelor întregi, nr. 1, p. 11.
D. Marcu — Circuite elementare și cicluri ale unui digraf, nr. 1, p. 21.
M. Geandău — Cîteva proprietăți ale exponențierii în categoria abeliană a obiectelor grupuri abeliene într-un topos elementar, nr. 2, p. 3.
O. Iordache, S. Corbu — Modele discrete pentru procese de mers la întîmplare cuplate, nr. 2, p. 7.

FIZICĂ

- Rodica Bena, Iuliana Cuculescu, Elena Popa — Filtrul de culoare cu contrast pronunțat în domeniul albastru al spectrului, nr. 1, p. 27.
Doina Gavrilă, Gh. Lăzărescu, D. Iordache — Studiul comportării electrice a polietilenei în câmpuri intense de radiații, nr. 2, p. 13.
Mihaela Bugeanu — Complecși ai aminelor aromatice cu iodul și cloranilul studiați prin spectroscopie IR, nr. 2, p. 19.

CHIMIE

- I. Teoreanu, Cecilia Hrișcu — Compoziții și particularități tehnologice ale fabricării cimentului portland pentru sonde de mare adîncime (II), nr. 1, p. 33.
Rodica Cătuneanu, Ligia Stoica, Cornelia Bejan, Ileana Niculescu, Florina Grigorescu, Silvia Cobuzneanu — Produse pentru degresarea-decaparea pieselor de aluminiu placat sau sinterizat, nr. 1, p. 47.
C. Bendie, Liliana Ciurea, V. Em. Sahini — Structura electronică a unor difenileteri, nr. 1, p. 53.
Maria Negoiu, Ioana Saramet — Combinații complexe cu liganzi derivați ai 3-mercapto-1, 2, 4-triazolului, nr. 1, p. 59.
Margareta Tomescu, Florica Crețu — Determinarea constantelor de copolimerizare pentru sistemul acrilamidă-anhidridă-maleică, nr. 1, p. 67.
V. Șerban, Ileana Șerban — Combinații complexe ale paladiului (II) cu arsine terțiare, nr. 1, p. 73.
O. Iordache, Mihaela Mihai — Un model stochastic al amestecării solidelor în straturile fluidizate, nr. 1, p. 79.
V. Popa, I. Sălăgeanu — Determinarea dimensiunilor cristalitelor în catalizatorii Pt/Al₂O₃ și Ag/SiC prin metoda difracției razelor X, nr. 1, p. 85.
Rodica Vilcu, Mihaela Olteanu, Florica Irinei — Influența regimului termic asupra cristalinității și omogenității structurale a poliamidei alcaline, nr. 2, p. 25.
I. Teoreanu, Cecilia Hrișcu — Compoziții și particularități tehnologice ale fabricării cimentului portland pentru sonde de mare adîncime (III), nr. 2, p. 32.

Maria Brezeanu, E. Segal, Teodora Robu, Luminița Patron — Studiul termogravimetric al amestecului utilizat în obținerea pulberilor fluorescente. nr. 2, p. 44.

R. Avram, I. Iliuță, Steliana Crețu, M. Bulearcă — Efecte determinate de către tenside cationice de tip alchilamidoamine naftenice și sărurile lor cuaternare de amoniu (I). nr. 2, p. 47.

Cristina Mandravel, S. Jipa, I. Mihalcea, S. Smarandache — Caracterizarea fizico-chimică a unor difenil-eteri divers substituiți (II). nr. 2, p. 55.

D. Constantinescu, V. Cotârță, C. Ghiga — Formarea și reducerea oxizilor pe electrozi de argint. nr. 2, p. 61.

D. Costache, Georgeta Costache — Determinarea cinetică a vanadiului cu eriocrom negru T. nr. 2, p. 69.

METALURGIE

N. Geru, D. Chircă, Georgeta Coșmeleacă — Determinarea unor caracteristici structurale ale oțelului durificabil prin precipitare 17.4.PH. nr. 1, p. 91.

V. Brabie — Studii privind comportarea oxigenului antrenat la turnare și efectul său asupra formării incluziunilor în oțel. nr. 1, p. 99.

C. Dumitrescu, St. Valerie, Gh. Ioniță, M. Covrigeanu — Cercetări experimentale privind aplicarea tratamentelor termice combinate la executarea sculelor din oțel rapid Rp3. nr. 1, p. 107.

N. Geru, D. Chircă, L. Cardenas — Influența microalierii asupra efectului modificării aliajelor eutectice Al—Si. nr. 2, p. 75.

N. Atanasiu, E. Stăncescu, Angela Borșos — Cercetarea stereologică a particulelor de fază secundară din aliaje de aluminiu. nr. 2, p. 81.

I. Ripoșan, L. Kelemen — Comportarea la uzare prin frecare uscată a fontelor cenușii din domeniul eutectic. nr. 2, p. 91.

INDEX ALFABETIC DE AUTORI

Atanasiu N., 2, p. 81
 Avram R., 2, p. 47
 Bejan Cornelia, 1, p. 47
 Bena Rodica, 1, p. 27
 Bendic C., 1, p. 53,
 Borșos Angela, 2, p. 81
 Brabie V., 1, p. 99
 Brezeanu Maria, 2, p. 44
 Bucur C., 1, p. 3
 Bugeanu Mihaela 2, p. 19
 Bulearcă M., 2, p. 47
 Cardenas L., 2, p. 75
 Cătuneanu Rodica, 1, p. 47
 Chircă D., 1, p. 91; 2, p. 75
 Ciurea Liliana, 1, p. 53
 Cobuzneanu Silvia, 1, p. 47
 Constantinescu D., 2, p. 61
 Corbu S., 2, p. 7
 Costache D., 2, p. 69
 Costache Georgeta, 2, p. 69
 Coșmeleață Georgeta, 1, p. 91
 Cotârță V., 2, p. 61
 Covrigeanu M., 1, p. 107
 Crețu Florica, 1, p. 67; 2, p. 47
 Cuculescu Iuliana, 1, p. 27
 Desimirova L. K., 1, p. 11
 Dumitrescu C., 1, p. 107
 Gavrilă Doina, 2, p. 13
 Geanău M., 2, p. 3
 Geru N., 1, p. 91; 2, p. 75
 Ghiga C., 2, p. 61
 Grigorescu Florina, 1, p. 47
 Hrițcu Cecilia, 1, p. 33; 2, p. 32
 Iliuță I., 2, p. 47

Ioniță Gh., 1, p. 107
 Iordache D., 2, p. 13
 Iordache O., 1, p. 79; 2, p. 7
 Irinei Florica, 2, p. 25
 Jipa S., 2, p. 55
 Kelemen L., 2, p. 91
 Lăzărescu Gh., 2, p. 13
 Mandravel Cristina, 2, p. 55
 Marcu D., 1, p. 21
 Mihai Mihaela, 1, p. 79
 Mihalcea I., 2, p. 55
 Negoiu Maria, 1, p. 59
 Niculescu Ileana, 1, p. 47
 Olteanu Mihaela, 2, p. 25
 Patron Luminița, 2, p. 44
 Popa Elena, 1, p. 27
 Popa V., 1, p. 85
 Ripoșan I., 2, p. 91
 Robu Teodora, 2, p. 44
 Sahini V. Em., 1, p. 53
 Saramet Ioana, 1, p. 59
 Sălăgeanu I., 1, p. 85
 Segal E., 2, p. 44
 Smarandache S., 2, p. 55
 Stăncescu E., 2, p. 81
 Stoica Ligia, 1, p. 47
 Șerban Ileana, 1, p. 73
 Șerban V., 1, p. 73
 Teoreanu I., 1, p. 33; 2, p. 32
 Tomescu Margareta, 1, p. 67
 Valerie St., 1, p. 107
 Vilcu Rodica, 2, p. 25

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN ANUL 1982

- Dumitru Turtoi* — Obținerea wolframului din minereuri indigene (11.I.1982)
- Eugen C. Moroșanu* — Studiul fizico-chimic al depunerilor de nitrură de siliciu (18.I.1982)
- Ion Stănescu* — Cercetări privind mecanismul de modificare a unor aliaje de aluminiu ce au la bază sistemele Al—Si și Al—Mg. (22.I.1982)
- Mihai S. Chircă* — Heterocicli ai elementelor din grupa a V-a A. (2.II.82)
- Ahmed Gad Allah Ibrahim* — Pasivitatea oțelurilor inoxidabile cu conținut redus de carbon. (4.II.1982)
- Szaboles S. Lanyi* — Contribuții la studiul cineticii de adsorbție a gazelor industriale anorganice. Desulfurarea gazelor reziduale diluate prin adsorbție pe cărbuni activi. (8.II.1982)
- Elena A. Tică-Halas* — Contribuții la chimia combinațiilor aluminiului — studiul sistemelor Al^{3+} -polioli-apă. (9.II.1982)
- Taliana Lache* — Fluxuri anorganice pentru brazare. (15.II.1982)
- Burhan Tahir El Kaphaph* — Reacții de condensare ale N, N'-Bis(Clор-acetil)-fenilen diaminelor cu amine secundare și fenoli. (24.II.1982)
- Li Qilong* — Curenți polarografici catalitici ai hidrogenului în prezența de cidoserină și ioni de nichel. (30.II.1982)
- Magdi Ebrahim Mohamed Khalifa* — Aplicații analitice ale unor reactivi polifuncționali. (2.IV. 1982)
- Maria S. Giurgucă Enciu* — Proprietățile antioxidante ale unor derivați N, N'-disubstituiți ai p-fenilendiaminei cu aplicații în industria cauciucului. (9.IV.1982)
- Mohamed Atef El Sayed Ghazy* — Mecanismul radiolizei unor compuși organici cu importanță în chimia agricolă. (29.IV.1982)
- Cornelia Uncuța* — Probleme stereo-chimice rezolvate prin rezonanță magnetică nucleară și marcarea izotopică. (17.V.1982)
- Aurora Herold* — Natura și activitatea biologică a imunoglobulinelor din singe placentar și retroplacentar uman; izolare și caracterizare. (24.V.1982)
- Zaki Ahmed Mohamed Zeitoun* — Insectofungicide organo-fosforice. (21.VI.82)
- Salah Mahmoud Mohamed Abd El-Kader* — Combinații 1,5-dicarbonilice. (21.VI.1982)
- Dana M. Marinescu* — Combinații complexe cu liganzi macrociclici. (25.VI.1982)
- Tudora Robu* — Combinații simple și complexe cu proprietăți luminescente. (25.VI.1982)
- Georgeta C. Călin* — Diketone din clasa diaroil-alcanilor. (7.VII.1982)
- Ioana E. Ionescu* — Produși de condensare ai halogenitroderivaților cu fenoxizi alcalini. (9.VII.1982)
- Cornelia V. Guran* — Contribuții la chimia metalelor grupei a VI-a. (12.VII.1982)
- Alin Ciocină* — Contribuții la măsurarea conductivității termice a fluidelor. (13.VII.1982)
- Vasile Ciorbă* — Complecși cu transfer de sarcină ai tetracianoparachinodimetalului cu săruri de piriliu. (5.X.1982)
- Octavian I. Radu* — Contribuții la chimia arsenului și arseniurilor binare și ternare. (15.X.1982)
- Eugenia V. Dobrescu* — Evaluarea capacității de prelucrare a polimerilor prin metode reologice. (19.X.1982)
- Ecaterina Andronescu* — Echilibre termice fazale ale sistemului $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Corelarea între structura și proprietățile zgurelor metalurgice. (20.X.1982)
- Annemarie S. Puri* — Lianți de zgure activate cu silicat de sodiu și/sau termic. (20.X.1982)
- Iosif Răduț* — Utilizarea procesului de adsorbție în tratarea și epurarea apelor ce conțin derivați ai azotului. (22.X.1982)
- Savel Matache* — Purificarea înaintată a substanțelor termolabile prin rectificare. (26.X.1982)
- Mohamed Mohamed Mahmud El-Jagoury* — Corelarea proprietăților cu structura unor sticle din sistemul $SiO_2-P_2O_5-Na_2O$. (27.X.1982)
- Ion Tănase* — Metode analitice pentru controlul purității reactivilor de uz electronic. (7.XII.1982)
- Maria Zugrav Ittu* — Cinetica creșterii unor monocristale din soluție (14.XII.1982)
- Adnan Fares* — Inhibitori de coroziune pe bază de săruri cuaternare de amoniu. (16.XII.1982)
- Mihai Ioan Dan Mihăescu* — Cercetări experimentale privind rafinarea aliajelor și proprietățile superficiale ale topiturilor pe bază de aluminiu secundar. (28.XII.1982)



**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIA CHIMIE-METALURGIE**

apare semestrial, în continuarea vechilor periodice științifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ și „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București“.

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rând activitatea științifică a corpului didactic din institut. În limita spațiului disponibil, se pot publica și lucrări științifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Correspondența privind articolele, schimburile de publicații și abonamentele se fac pe adresa institutului.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
РАЗДЕЛ ХИМИИ И МЕТАЛЛУРГИИ**

Выходит два раза в год, являясь продолжением прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématique et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“, „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București“.

Составленный на новых основах, он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SERIES OF CHEMISTRY-METALLORGY**

The Bulletin is issued half-yearly, continuing the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București“.

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondence regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
SÉRIE CHIMIE-MÉTALLURGIE**

paraît deux fois par an, continuant les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées“, „Buletinul Politehnicei din București“ et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej“ București“.

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

Adresa :

**INSTITUTUL POLITEHNIC
„GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ“ BUCUREȘTI
ROMANIA**

Splaiul Independenței nr. 313
Căsuța Poștală nr. 2356
(pentru Buletinul Institutului)

1987 JUL 13